

Hinders Janika

Effekter av kemisk precisionsbehandling på vattenkvaliteten från en sur sulfatjord

Pro gradu-avhandling i geologi och mineralogi

Handledare: Peter Österholm, Krister Dalhem

Fakulteten för naturvetenskaper och teknik

Åbo Akademi, våren 2018

Janika Hinders, 36135

Hinders Janika

Hinders Janika, 2018. *Effekter av kemisk precisionsbehandling på vattenkvaliteten från en sur sulfatjord*. Pro gradu-avhandling i geologi och mineralogi för filosofie magisterexamen. 49 sidor, 47 figurer, 2 tabeller och 3 bilagor. Fakulteten för naturvetenskaper och teknik. Åbo Akademi.Handledare: Peter Österholm och Krister Dalhem.

Avhandlingen har utförts inom projektet *Kemisk precisionsbehandling av sura sulfatjordar för att förhindra uppkomsten av syra* (PRECIKEM).

Abstrakt

Urlakning av metaller från jordbruksmark hör till en av de största miljöfarorna för vattendrag i Finland. Surt markvatten orsakas av oxiderande sulfidjordar som till största delen är belägna längs kustområdena i västra och södra delarna av Finland.

I denna pro gradu-avhandling undersöks effekten av behandlingarna i ett pågående projekt inom sura sulfatjordar i Finland som i samarbete mellan universitet, yrkeshögskolor, yrkesskolor och jordbrukarorganisationer strävar efter att utveckla en ny och kostnadseffektiv metod för att minska på belastningen som de försurade åkerjordarna orsakar vattendragen. Projektet använder sig av reglerbar dränering samt s.k. kemisk precisionsbehandling av åkrarna för att förhindra markens försurning och minska på miljöbelastningen. Projektet inleddes år 2011 och har sedan dess pågått kontinuerligt. PRECIKEM-området ligger vid Risöfladan i Korsholm och består av nio delfält som via täckdiken underbevattnats med suspensioner av ultrafin kalciumkarbonat (CaCO_3) eller kalciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). På detta sätt transporteras suspensionerna genom markens hydrologiskt aktiva markporer till de jordhorisonter som är av största betydelse för vattenkvaliteten. Syftet med avhandlingen är att utvärdera precisionsbehandlingarnas effekt på vattenkvaliteten i PRECIKEM-försöksområdet.

Resultaten från studien tyder på att precisionsbehandlingen av sura sulfatjordar är en effektiv metod. Genom precisionsbehandling har pH ökat i dräneringsvattnet och urlakningen av metaller till närliggande vattendrag minskat, men med endast en precisionsbehandling är effekten på vattenkvaliteten relativt kort och borde upprepas. Effekten av CaCO_3 -behandlingarna visade sig vara effektivare än $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingarna, samtidigt som mindre mängd CaCO_3 krävdes för att notera en märkbar förändring i vattenkvaliteten. För att uppnå långvarigare effekter krävs fortsatt forskning.

Hinders Janika

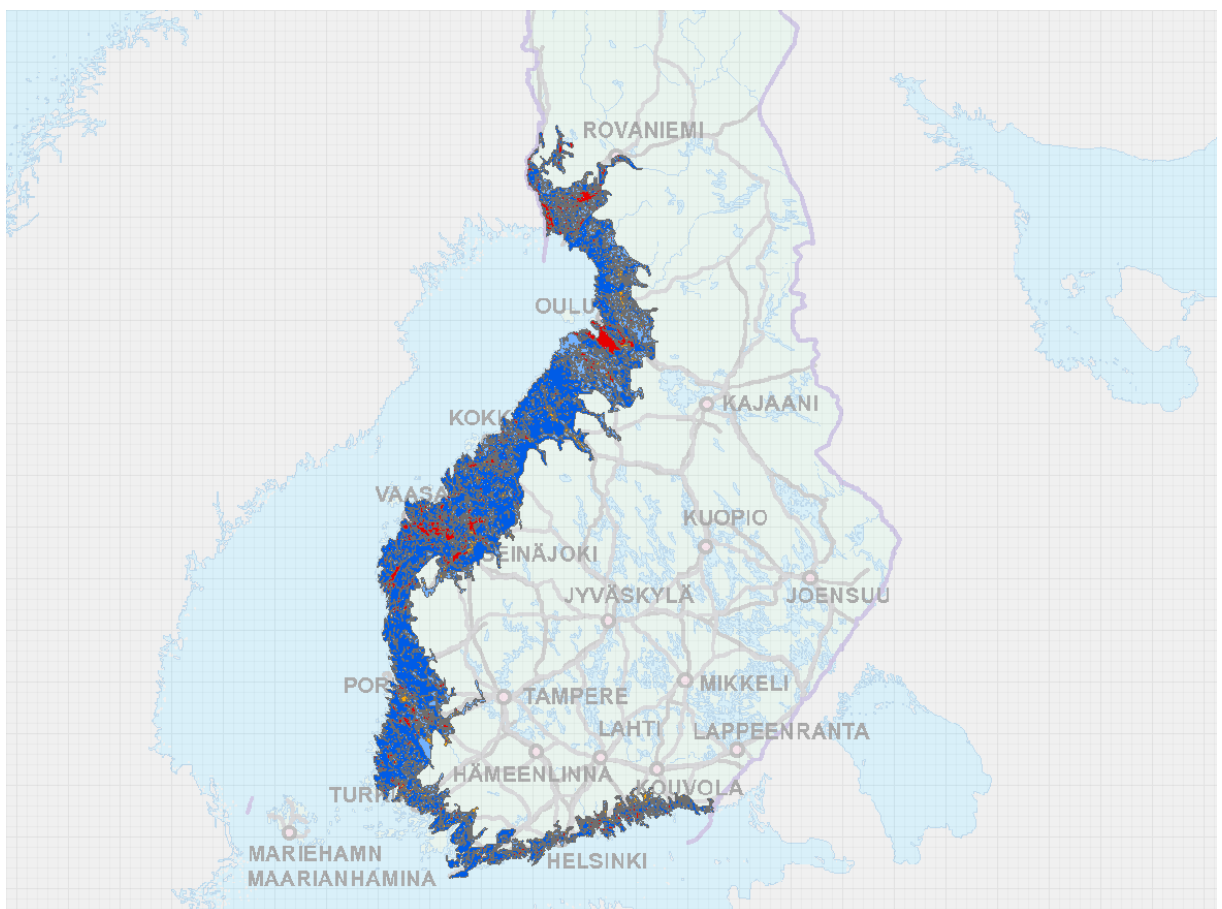
Nyckelord: Sulfidjord, sura sulfatjordar, Risöfladan, precisionsbehandling, hydrologi, pH, svavel, metaller, reglerbar dränering, underbevattning

Innehåll

1. Inledning	1
2. Bakgrund	4
2.1. Sura sulfatjordar	4
2.2. Förebyggande åtgärder	6
2.2.1. Reglerad dränering, underbevattning och installation av plastfilm	6
3. Studieområde	6
4. Material och metoder	9
4.1. Behandlingar	9
4.2. Provtagning och analys	10
5. Resultat och diskussion	12
5.1. Hydrologin i referensfälten och i Toby å	12
5.1.1. Effekter av reglerad dränering och användningen av plastfilm	17
5.1.2. GV-nivåns påverkan på vattenkvaliteten	19
5.2. Precisionsbehandlingsens effekt på vattenkvaliteten	19
5.2.1. pH och pH beroende elementet aluminium	20
5.2.2. Aciditet	25
5.2.4. Kalkofiler	31
5.2.5. Järn	39
5.2.6. Kalcium	42
6. Slutsatser	44
7. Erkännande	45
Källförteckning	46
BILAGA 1: HYDROLOGI I DELFÄLTEN	50
BILAGA 2: GRUNDVATTENNIVÅERNAS PÅVERKAN PÅ VATTENKVALITETEN	55
BILAGA 3: KEMISKA VARIATIONER I DRÄNERINGSVATTNET FRÅN REFERENSFÄLTEN	59

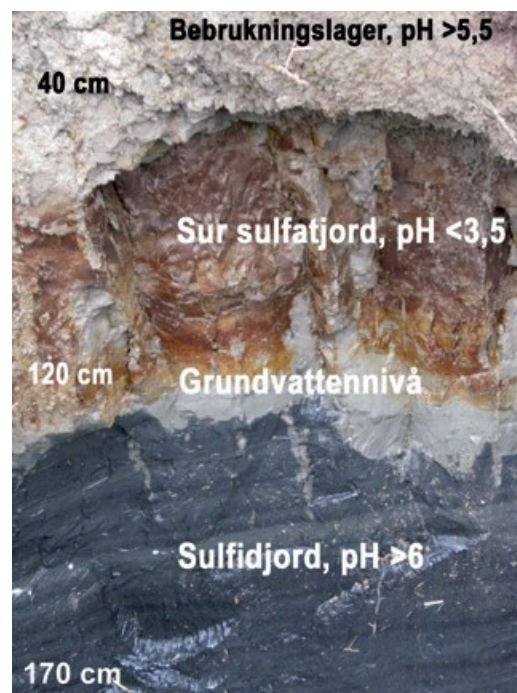
1. Inledning

Sura sulfatjordar förekommer på flera olika områden i världen, och i synnerhet längs kustområden i Europa, Sydostasien, Västafrika och Australien (Yli-Halla m.fl. 1999; Wu m.fl. 2015). Europas största sulfatjordsområden förekommer längs kustområdena i Finland (Wu m.fl. 2015). I Finlands södra och västra delar finns uppskattningsvis 3000 km² (Palko 1994) sulfatjordar som används bland annat som odlingsmark. Sulfatjordarna utgör en enorm belastning på vår miljö eftersom det årligen frigörs mängder av metaller till markvattnet som i sin tur rinner ut i hav och vattendrag och skadar ekosystem (Åström m.fl. 2004; Toivonen & Österholm 2011; Wu m.fl. 2013). Sulfidlagren i sig är inte miljöfarliga, men problemen uppkommer i samband med att sulfiderna exponeras för syre och bildar sura sulfatjordar med pH-värde under 4 (Österholm m.fl. 2014; Wu m.fl. 2015).



Figur 1: Karta över sura sulfatjordsområden i Finland (Geologiska forskningscentralen 2018).

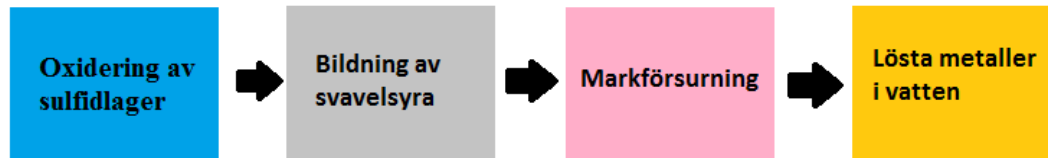
Genom att reglera grundvattennivån (GV-nivå) i jordbruksmarkerna kan man minska lösta metallernas inverkan på miljön, t.ex. genom att hålla grundvattenytan ovanför sulfidlagren som hittas vid 1,5–2 m djup (figur 2). När sulfidlagren kommer i kontakt med syre sker en oxidation av sulfiderna och svavelsyra bildas (figur 3) (Åström m.fl. 2004). Svavelsyran är en av orsakerna till den försurade marken och bidrar även till att metallerna, som är bundna i mineraler, löses upp och urlakas med dräneringsvattnet till våra hav och vattendrag (Toivonen & Österholm 2011). Urlakningen från sulfatjordarna är större än det totala utsläppet från hela den finländska industrin (Sundström m.fl. 2002).



Figur 2: Profilbild över en sur sulfatjord och de olika skedena som sker vid oxidation av en sur sulfatjord. Vid oxidationen av sulfidjordarna sjunker pH drastiskt och försurade förhållanden i marken bildas (Rosendahl & Wikman 2009).

När pH-värdet i marken sjunker ökar den kemiska vittringen märkbart, vilket leder till en urlakning av metaller. Metaller i löslig form är giftiga och är ett miljöhot mot vattendragen. Höga metallhalter i vattendragen har bl.a. orsakat stor fiskdöd i Vörå å och Larsmosjön (Uusi-Kämppe m.fl. 2013; Sutela m.fl. 2012). Oxidationen av sulfidlagren i sulfatjordarna är som störst under de torra sommarmånaderna eftersom det är under denna period som GV-nivån är som lägst (Österholm m.fl. 2014; Toivonen m.fl. 2013). Oxidationen av sulfider kan ske direkt via syre. Mikrober medverkar i oxidationsprocessen. Oxidationsprocessen försnabbas med flera magnituder genom s.k. indirekt oxidation där mikroberna under sura förhållanden i närvaro av syre först oxiderar

tvåvärt järn till trevärt järn som i sin tur används för att oxidera sulfiden (Wu m.fl. 2013; Rabenhorst m.fl. 2006).



Figur 3: Försurning och mobilisering av metaller vid oxidering av sulfidlager (Uusi-Kämppä m.fl. 2013).

Denna avhandling utförs inom ramen för det pågående projektet, Kemisk precisionsbehandling av sura sulfatjordar (PRECIKEM). Projektet startade år 2011. PRECIKEM är ett projekt som tillsammans med Yrkeshögskolan Novia, Vasa Yrkeshögskola, Yrkesakademin i Österbotten, Åbo Akademi samt Pro Agria och Österbottens Svenska Lantbrukssällskap strävar efter att förbättra jordkvaliteten i jordbruksmarkerna, samt bidra till ett hållbart användande av sura sulfatjordar. Sulfatjordarna har i årtionden behandlats genom ytkalkning. Eftersom ytkalkningen bara påverkat pH i det översta matjordskiktet och inte påverkat vattenkvaliteten (Åström m.fl. 2007) eller nått de kritiska mest sura markskikten, krävdes att nya metoder utvecklades. Till följd av de bristande metoderna utvecklades precisionsbehandlingen av sulfatjordar, där man använder sig av underbevattning med kalciumsuspensioner för att nå det kritiska djupet.

Genom att behandla området direkt vid det kritiska djupet förhindras exponeringen av området för syre/mikrober (Österholm m.fl. 2014). Precisionsbehandlingen ger möjligheten att nå direkt till de kritiska markskikten genom att sprida kalciumkarbonat (CaCO_3)- och kalciumhydroxidsuspensioner (Ca(OH)_2) via täckdikena. Största delen av suspensionerna sprids i marken genom de hydrologiskt aktiva makroporerna, dvs. genom de mest kritiska porerna genom vilket det metallrika sura vattnet transporteras ut till vattendrag under högvavrinning. Genom att pumpa in suspensioner av olika kalkprodukter till marken, neutraliseras aciditeten i marken samt skapar ogynnsamma förhållanden för mikroberna som fungerar som katalysatorer vid oxidationen av sulfider (Wu m.fl. 2013).

Eftersom behandlingen ska höja pH-värdet så borde metallerna bli mindre lösliga så att metallhalterna i dräneringsvattnet minskar (Österholm m.fl. 2014).

Från PRECIKEM-området har vattenkvaliteten och grundvattennivåerna mätts mellan åren 2011–2016. Tyngdpunkten i avhandlingen är att studera vilka kemiska egenskaper som påverkats under precisionsbehandlingarna och hur länge effekten av behandlingarna är före den avtar.

Mera information om projektet finns på internetadressen:

<http://eproof.fram.fi/flipbooks/176/>

2. Bakgrund

I detta kapitel presenteras jordarten och dess egenskaper som anses vara relevanta för studien.

2.1. Sura sulfatjordar

Sura sulfatjordar i Finlands kustområden har bildats på syrefattig havsbotten efter att sulfathaltigt havsvatten började tränga in i Östersjön efter istiden c. 8000 år sedan (Uusi-Kämppe m.fl. 2013). Sulfidbildningen har varit störst under det s.k. Littorina havsstadiet (c. 8000 – 3000 år sedan) då klimatet var varmare än idag och salthalten (även sulfathalten) högre (Boman m.fl. 2010). Sulfiderna förekommer främst som järnsulfider t.ex. pyrit (FeS_2) och som olika metastabila järnsulfider (Boman m.fl. 2008; Wu m.fl. 2013). Järnsulfiderna är källan till den svarta färgen som vi vanligtvis kopplar till sulfidjordar (Uusi-Kämppe m.fl. 2013).

Forskningen om sura sulfatjordar började redan under tidigt 1900-tal med målet att höja jordbruksmarkernas brukbarhet. Under 1950-talet konstaterades att det bästa sättet att studera skadliga metallförekomster i jorden var att torrlägga det översta skiktet i marken och med hjälp av ytkalkning förhindra skadliga metaller att stiga till ytan och hämma växtligheten. Efter några år konstaterades att ytskiktet renats från skadliga metaller och växtligheten hade börjats trivas genom förhöjda pH-förhållanden i marken (Palko & Lakso 1991).

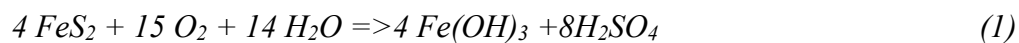
Sulfidrika sediment, som är förstadiet till sura sulfatjordar, förekommer i Finland främst längs kustområdena och kan nå upp till ca 30–100 m över havet beroende på hur kraftig landhöjningen varit. Största förekomsterna hittas vid 0–45 m över havet (Boman m.fl.

2008) och i Finland hittas största delen av sulfatjordarna längs västkusten från Uleåborg till söder om Vasa. I Österbotten stiger landytan upp till 9 mm/år (Toivonen & Österholm 2011) vilket leder till att även nuvarande havsbottnar kommer att stiga ovanför havsytan och kan i framtiden att tas i odlingsbruk.

Identifieringen av sura sulfatjordar i terrängen kan ofta vara krävande eftersom svavelavlagringarna förekommer under det översta matjordslagret. Potentiella sulfatjordar är bl.a. fin- och grovkorniga och mjälrika sediment så som lera, mjäla och finmo (Edén m.fl. 2012). Eftersom sulfidjorden har hög näringshalt och fin kornstorlek hör dessa till de allra bördigaste jordbruksmarker i Finland och är därför till en stor del uppodlade (Toivonen & Österholm 2011). Från år 2009 har Geologiska forskningscentralen i Finland (GTK) ansvarat för kartläggningen av sura sulfatjordar i Finland tillsammans med Åbo Akademi och Helsingfors Universitet (Edén m.fl. 2012). Kartläggningen av sulfatjordsområdena gör att vi idag vet bättre var potentiella sura sulfatjordar finns och med förebyggande åtgärder kan minska dess belastning på miljön. En karta över de karterade sulfatjordarna i Finland finns tillgänglig för allmänheten på GTK:s hemsidor (Geologiska forskningscentralen 2018).

Så länge sulfidlagret är beläget under GV-nivån hålls jordlagren kemiskt stabila och neutrala. När GV-nivån sjunker och jordlagren exponeras för syre startar ett flertal olika kemiska och biologiska reaktioner i marken. Detta kan ske t.ex. vid täckdikning av marken eller torrläggning av mark för odlingsbruk. Sulfidskiktet i marken kommer i kontakt med syret i luften och sulfidmineralerna börjar oxidera till järnhydroxider och svavelsyra (reaktion 1) (Toivonen & Österholm 2011). Samtidigt påbörjar en hydrolys av Fe^{3+} -joner som resulterar i produktionen av vätejoner (H^+ -joner) (reaktion 2).

De viktigaste oxidationsreaktionerna för pyrit:



(Österholm 20.04.2018)

Produktionen av H^+ -joner försurar marken och är en av de bidragande orsakerna till försurning av vattendragen. Sura sulfatjordarnas belastning på miljön kommer i huvudsak från svavelsyran som bildas vid oxidering av sulfidmineralen. Svavelsyran ökar den kemiska vittringen av silikater och frigör metaller (Toivonen & Österholm 2011).

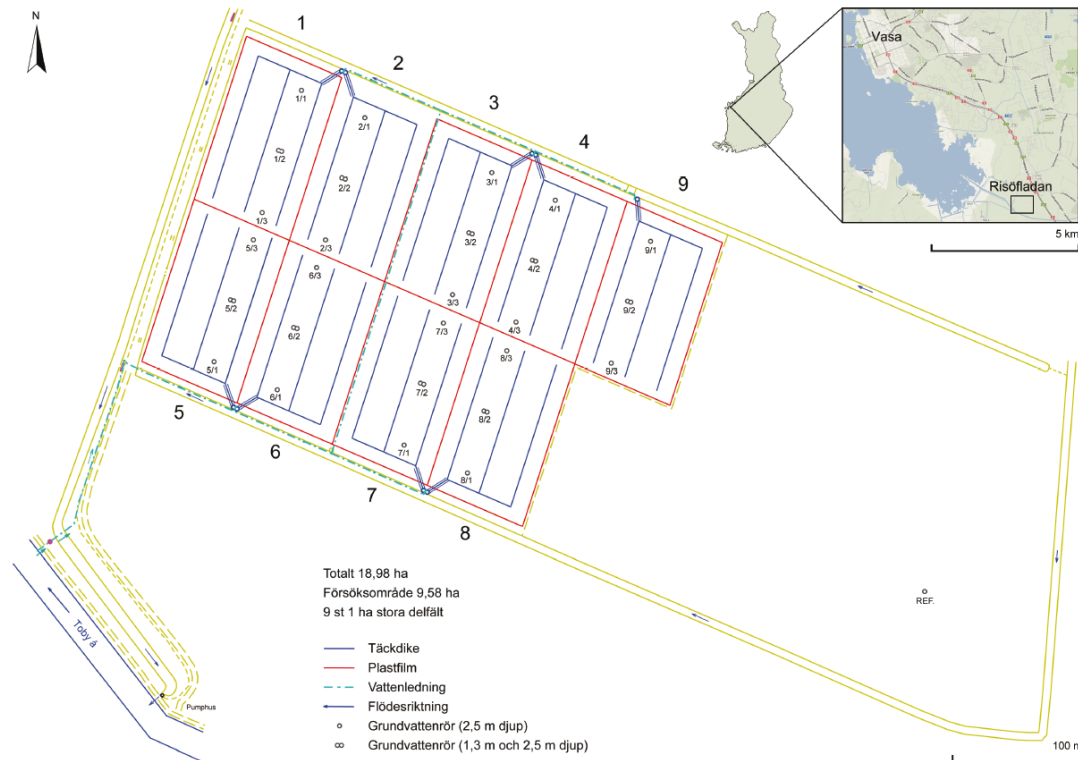
2.2. Förebyggande åtgärder

2.2.1. Reglerad dränering, underbevattning och installation av plastfilm

Den årliga avdunstningen är mindre än den årliga nederbörden i Finland. Speciellt under våta perioder, som vår och höst, finns det orsak att leda överflödigt markvatten från odlingsområdena och under torra perioder leda vatten till områdena (Österholm m.fl. 2012). Detta kan skötas genom anläggning av dräneringssystem (Uusi-Kämppe m.fl. 2013). Reglerbar dränering gör det möjligt att kontrollera avrinningen från en åker och genom att anlägga en plastfilm, vertikalt i det homogena sedimentlagret kring odlingsområdet, förhindras vattnet som rör sig i spricksystemen i det övre jordlagret från att läcka förbi reglersystemet (Österholm & Rosendahl 2012). Så länge som GV-nivån håller sig ovanför de kritiska sulfidlagrena sker ingen exponering för syre och ingen bildning av sulfatjordar. Vid områden som har nära tillgång till vatten, t.ex. nära en å eller bäck, kan man använda dräneringssystemet till underbevattning och på så sätt skapa optimala förhållanden i området (Rosendahl & Wikman 2009). Underbevattningen kan fungera som ett verktyg för att minska på miljöbelastningen samt minska på metallutsläppen till vattendragen.

3. Studieområde

PRECIKEM försöksfält är beläget vid Risöfladan i Korsholm (63.045°N, 21.711°Ö) ca 10 km sydost om Vasa (figur 4). För 100 år sedan låg området fortfarande under havsytan men dränerades under 1950-talet genom att pumpa det överflödiga vattnet till näraliggande å (Toby å/Laihianjoki) samt isolerades genom att bygga vallar (Rosendahl m.fl. 2012). Efter att området torrlagts togs det i odlingsbruk av Lantbruksskolan i Korsholm. Området består till största delen av finkorniga sulfidavlagringar som är täckta av ett matjordslager och lämpar sig ypperligt till odlingsmark. Studieområdet har specifikt planerats för forskning av sura sulfatjordar. Försöksområdet dräneras kontinuerligt av en pumpstation nära intill, eftersom markytan egentligen ligger 0,5 m under havsytan (Rosendahl m.fl. 2012).



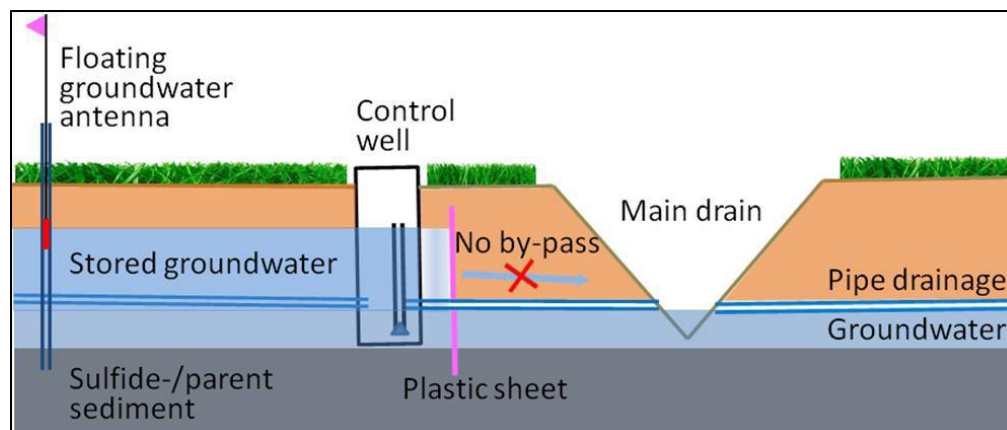
Figur 4: Karta över Risöfladan försöksområde (Dalhem 2014). Försöksfältet är indelat i nio delfält som isolerats från varandra med hjälp av plastfilm. Varje delfält är försett med en kontrollbrunn samt tre grundvattenrör och i utkanten på försöksområdet finns ett referensgrundvattenrör. Delfält 2 avviker från de övriga delfälten eftersom delfältets norra sida saknar plastfilm och är öppet mot diket.

Försöksområdet vid Risöfladan består av ett 9,58 ha stort jordbruksfält. Fältet är indelat i nio nästan identiska delfält på 1 ha vardera. Delfälten är hydrologiskt isolerade från varandra genom en plastfilm som installerats på 0,4–1,9 m djup under markytan. Delfält 2 avviker från de övriga delfälten genom att den saknar plastfilm och möjliggör naturlig avrinning mot utfallsdiket, eftersom norra sidan av försöksfältet gränsar till ett öppet dike. Delfält 2 fungerar som referens för området utan plastfilmens effekt. Delfälten har identiska dräneringssystem belägna på 120–130 cm djup, och består av ett så kallat dragdike och tre sugdiken som ska dränera varje fält skilt för sig. Dräneringssystemet är beläget i den oxiderande delen av jordhorisonten och ovanpå dräneringsrören finns en ca 10 cm tjock grusbädd som ska ge en porös konstruktion runt röret för att ge rören möjlighet att ta in vatten i systemet. Ovanpå gruset ligger ett 30–40 cm matjordslager för att skapa ett mycket poröst och vattenförande system. Dräneringssystemen är också försedda med reglerbrunnar i utkanten på varje delfält som möjliggör regleringen av grundvattnet i systemen. Reglerröret i dräneringsbrunnarna gör det möjligt att magasinera vatten i fältet till en specifik nivå. Området lämpar sig även för underbevattning eftersom försöksfältet har fri tillgång till vatten från Toby å, samtidigt som underbevattningen kan

användas till att pumpa ut suspensioner av kalcium till de kritiska områdena. Regleringen av GV-nivån i delfälten ska fungera som en mekanism för att förhindra oxidation av sulfidlagret (Rosendahl m.fl. 2012; Äijö 2014).

Vid behandlingen av data från försöksområdet har området delats upp i norra och södra delen av PRECIKEM försöksområde. Till norra delen hör delfält 1, 2, 3, 4 och 9 och till södra delen hör delfält 5, 6, 7 och 8. Norra och södra delen studeras separat i denna avhandling eftersom hydrologiska förhållandena kan variera betydligt eller delvis i de olika delarna av skiftet. På norra delen fungerar delfält 4 som referens och på södra delen delfält 7 eftersom dessa inte blivit behandlade med kalciumsuspensioner.

På varje delfält har monterats fyra grundvattenrör enligt modellen som presenteras i figur 5. Två av grundvattenrören når till 2,5 m djup och det sista till 1,3 m djup. I varje grundvattenrör finns en flottör med vilken man snabbt får information om variationer i GV-nivån. Flottörerna kan också ge information om hur vattnet sprider sig i delfälten. I ett av grundvattenrören har också installerats ett automatiskt loggningssystem som mäter GV-nivån i fältet (Rosendahl m.fl. 2012). I utkanten av Risöfladans försöksområde finns ett referensgrundvattenrör. Referensröret är beläget ca 150 m utanför försöksområdet.



Figur 5: Bild över kontrollerad reglerbar dränering med plastfilm som förhindrar läckage till intilliggande dike (Österholm m.fl. 2015; Österholm & Rosendahl 2012).

4. Material och metoder

4.1. Behandlingar

Under perioden 2012–2016 har försöksområdet vid Risöfladan behandlats med kalciumsuspensioner för att minska på belastningen som avrinningen från området utgör på närliggande vattendrag. I tabell 1 kan åskådliggöras de olika behandlingarna som utförts under åren samt mängden kalciumsuspensioner som pumpats in i delfälten. I tabell 2 presenteras de sammanlagda mängderna som pumpats in i dräneringssystemen under åren 2012–2016. Tabellerna och behandlingarna förklaras ingående nedan.

Tabell 1: Tabell över utförda behandlingar/år/delfält. Inga behandlingar har utförts år 2015.

Årsvis					
Delfält	2012	2013	2014	2015	2016
1	170 kg Ca(OH) ₂	377 kg Ca(OH) ₂			655 kg CaCO ₃
2	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O		H ₂ O
3	680 kg CaCO ₃				
4	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O		
5	770 kg CaCO ₃				
6		350 kg CaCO ₃	1636 kg CaCO ₃		
7	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O		H ₂ O
8	265 kg Ca(OH) ₂	359 kg Ca(OH) ₂			817 kg CaCO ₃
9		396 kg CaCO ₃	1592 kg CaCO ₃		

Tabell 2: Tabell över total mängd vatten som pumpats in tillsammans med kalciumsuspensioner under tidsperioden 2012–2016.

Totalt 2012–2016

Delfält	vatten (m ³)	CaCO ₃ (kg)	Ca(OH) ₂ (kg)
1	358	655	547
2	818	0	0
3	109	680	0
4	904	0	0
5	107	770	0
6	587	1986	0
7	816	0	0
8	350	817	624
9	554	1988	0

Delfälten har behandlats med ultrafinkorniga suspensioner av kalciumkarbonat eller kalciumhydroxid. Genom att använda suspensioner av fina partiklar undviks bl.a. sedimentering i dräneringsrören och suspensionerna söker sig längs nybildade sprickor till markporerna och bildar en hinna som förhindrar oxidationen (Engblom m.fl. 2015). Kalciumpartiklarnas uppgift är att förebygga mikrobiella oxidationen av sulfidlagrena samt neutralisera dräneringsvattnet från området. Dräneringssystemet är beläget på ett djup där oxidationen är som störst, ifall marken kommer i kontakt med syre.

Projektet påbörjades år 2011, men första behandlingarna påbörjades sommaren 2012. Innan behandlingarna utfördes, tömdes delfälten på grundvatten. Sommaren 2012 behandlades delfälten 1 och 8 med suspensioner av $\text{Ca}(\text{OH})_2$, delfält 3 och 5 med suspensioner av CaCO_3 och delfälten 2, 4 och 7 med vatten från Toby å. Delfält 6 och 9 hölls obehandlade under år 2012.

I augusti 2013 fortsatte behandlingarna med att tillsätta ytterligare suspensioner av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i delfälten 1 och 8 samt vatten i delfälten 2, 4 och 7. Under 2013 påbörjades behandlingarna av delfälten 6 och 9 med CaCO_3 medan delfälten 3 och 5 hölls obehandlade.

Sommaren 2014 fortsattes pumpningen av mera vatten till delfälten 2, 4 och 7. Till delfälten 6 och 9 tillsattes ytterligare suspensioner av CaCO_3 och delfälten 1, 3, 5 och 8 hölls obehandlade under år 2014.

År 2015 utfördes inga behandlingar. Sommaren 2016 fortsatte behandlingarna genom tillsättning av CaCO_3 i delfälten 1 och 9 samt vatten från Toby å i delfälten 2 och 7. Övriga delfält hölls obehandlade år 2016.

4.2. Provtagning och analys

Behandlingarna som presenterades i tabell 1 och tabell 2 har studerats genom regelbundna mätningar på dräneringsvattnet och grundvattnet i varje delfält.

Mellan tidsperioden 28.11.2011-10.10.2016 har totalt 37 prov/delfält samlats på dräneringsvattnet varav 28 prov/delfält har tagits i beaktande vid analys av data. Proven tagna under vinterhalvåret (januari-mars) samt under högsommaren (juni-juli) har inte tagits i beaktande eftersom extrema väderförhållanden kan ge upphov till felaktiga resultat.

Hydrologiskt data från området har samlats genom mätning av grundvattennivåerna i delfälten. I varje grundvattenrör har en logger placerats som har mätt GV-nivån mera eller mindre regelbundet under åren 2011–2016. Vattendata från Toby å har sammanställts från Hertta databasen. Flödes hastigheterna i Toby å uppmättes vid Karkmo mätstation som är beläget ca 10 km uppströms från försöksområdet. Effekten av behandlingarna kan påverkas bland annat av variationer i GV-nivån tillsammans med höga flödes hastigheter och olika markegenskaper i området (Dalhem m.fl. in preparation 2018).

Provtagningen av ett delfält börjar med provtagning av dräneringsvattnet från kontrollbrunnen. I samband med provtagningen ur kontrollbrunnarna har även observerats yttre faktorer som GV-nivå, temperaturer, konduktivitet (EC) och pH. Ytterligare har pH, aciditet och EC mätts i laboratoriet i Technobothnia, Vasa. Aciditeten är uppmätt genom titrering av vattenproven enligt SFS 3005-standard och är ett mått på vattnets förmåga att neutralisera en bas till ett bestämt pH. Aciditeten har uppmätts genom titrering av proven med natriumhydroxidlösning till pH 8,3.

Efter att framställningen av kemiska data över försöksfältet är klart kan resultaten jämföras med flödesdata från Toby å och ge en bild över mark- och vattenförhållandena i området.

På dräneringsvattnet från de olika delfälten samlades vattenprov under åren 2011–2016 för grundämnesanalys. Vattenproven surgjordes med 2 % HNO_3 och lagrades nerkylda före de skickades iväg till analys. Grundämnesanalysen utfördes i ett laboratorium i Kanada (Actlabs). Analysen bestod av 61 grundämnen varav 10 grundämnen (Al, S, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn) behandlas i denna studie. Innan proven skickades till analys numrerades de i randomiserad ordning för att upptäcka möjliga systematiska mätningsfel. Proven har analyserats med både ICP-MS och ICP-OES för att olika element har olika detektionsvärden. Genom att använda båda instrumenten vid analys är detektionen av låga halter för specifika grundämnen möjlig, eftersom ICP-MS lämpar sig bättre för extremt låga halter samt till spårämnesanalys. Vid framställning av data har använts främst mätvärden som analyserats med ICP-OES. Provresultaten för uppmätta metallhalter och kemiska egenskaper från vattenproven mätta med ICP-OES användes vid analys av data på grund av att detektionsgränserna typiskt ligger på nivån $\mu\text{g/L}$ i vattenlösning för ICP-OES medan detektionsgränsen för ICP – MS är ng/L i vattenlösning. Koncentrationerna

uppmätta med ICP-MS har använts enbart för element som förekommer i extremt låga halter. En kemisk analys av dräneringsvattnet är av intresse i denna studie eftersom dessa tros ha en betydande roll i hur precisionsbekämpningen fungerat på försöksområdena.

5. Resultat och diskussion

I kapitel 5 presenteras hydrologiska förhållanden i försöksfältet och Toby å samt vattenkvaliteten i dräneringsvattnet. Resultatdelen är indelad i två delar där försöksfältets hydrologi presenteras i kap. 5.1 och i kap. 5.2. presenteras de kemiska egenskaperna (pH, Al, EC, S, aciditet och olika grundämneskoncentrationer) på dräneringsvattnet från delfälten, i naturligt tillstånd och i jämförelse med efter utförda precisionsbehandlingar.

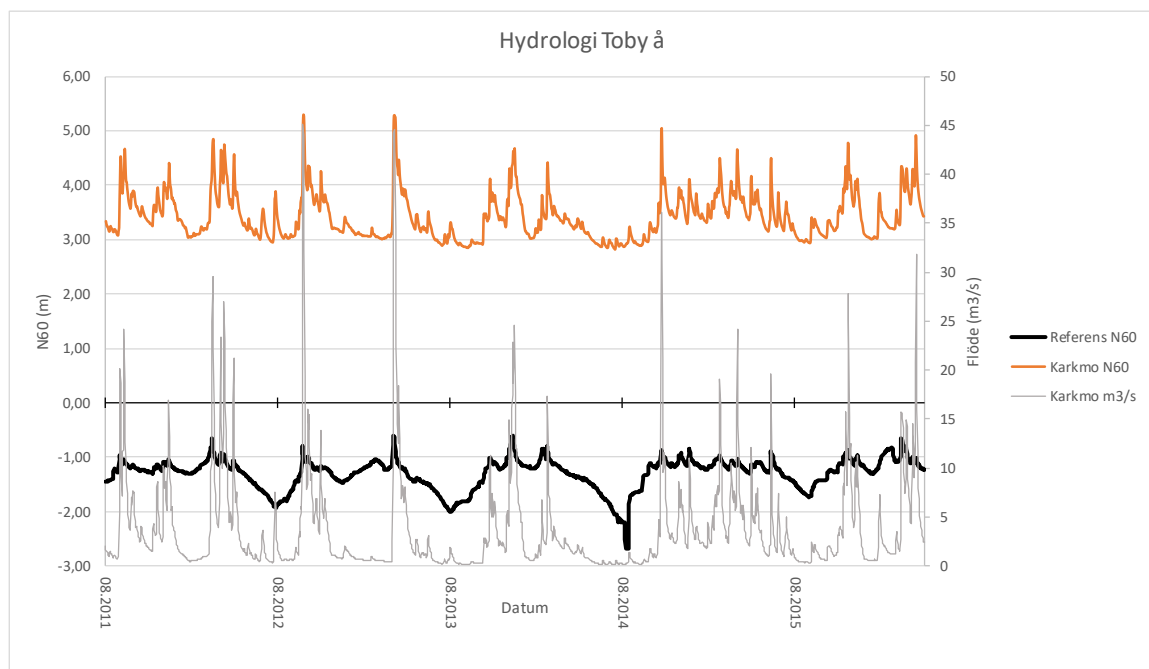
5.1. Hydrologin i referensfälten och i Toby å

Flödeshastigheterna från Toby å har använts som referens för flödestillgångarna till Risöfladan, eftersom försöksområdet är en del av avrinningsområdet till Toby å (figur 6). Försöksområdet ligger på norra sidan av Toby å och ligger ca -0,5 meter över havet (m.ö.h), d.v.s. under havsvattennivån.



Figur 6: Karta över avrinningsområde (markerat med gult) för Toby å. Mätvärdena över flödeshastigheter och GV-nivåer i Toby å har kartlagts från mätstationen i Karkmo (grön punkt). Flödesvariationerna vid Karkmo har fungerat som referens för förhållandena i Toby å och jämförs med hydrologiska förhållandena i delfälten vid Risöfladan (röd punkt).

Variationerna i flödeshastighet och GV-nivå har tydligt samband i Toby å. GV-nivån varierade mellan 3–6 m i ån och i referensgrundvattenröret varierade GV-nivån mellan -1 och -3 m. GV-nivån i Toby å var i medeltal ca 6 m högre än i referensgrundvattenröret (figur 7). Högre GV-nivå i Toby å än i referensen beror på att mätpunkten i Toby å ligger ca 10 km uppströms och är placerad i högre terräng. Variationerna i GV-nivån berodde till största delen på ökad eller minskad nederbörd, som i sin tur påverkade GV-nivån i försöksfälten. Genom att studera hydrologin kan konstateras ett tydligt samband mellan nederbörd i Toby å och i försöksfälten. Därmed kan konstateras att mätresultaten från grundvattenloggrarna är trovärdiga och GV-nivåerna varierar p.g.a. naturliga faktorer som nederbörd, torka etc.

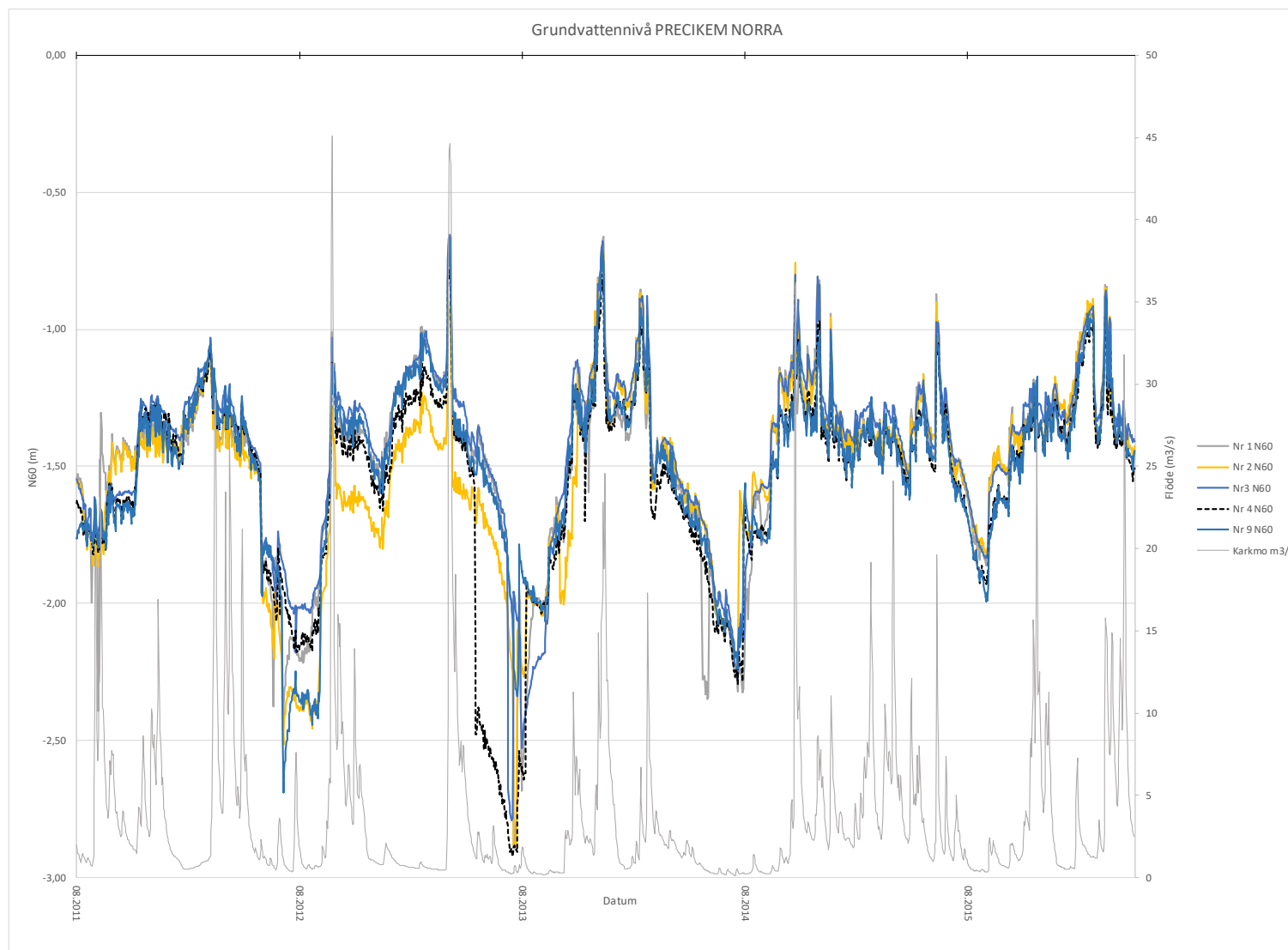


Figur 7: Hydrologiska förhållanden i referensgrundvattenröret (referens N60) mot flödesvariationer (Karkmo m3/s) och GV-nivå i Toby å (Karkmo N60). GV-nivån i Toby å var ca 5-8 m högre än i referensfältet.

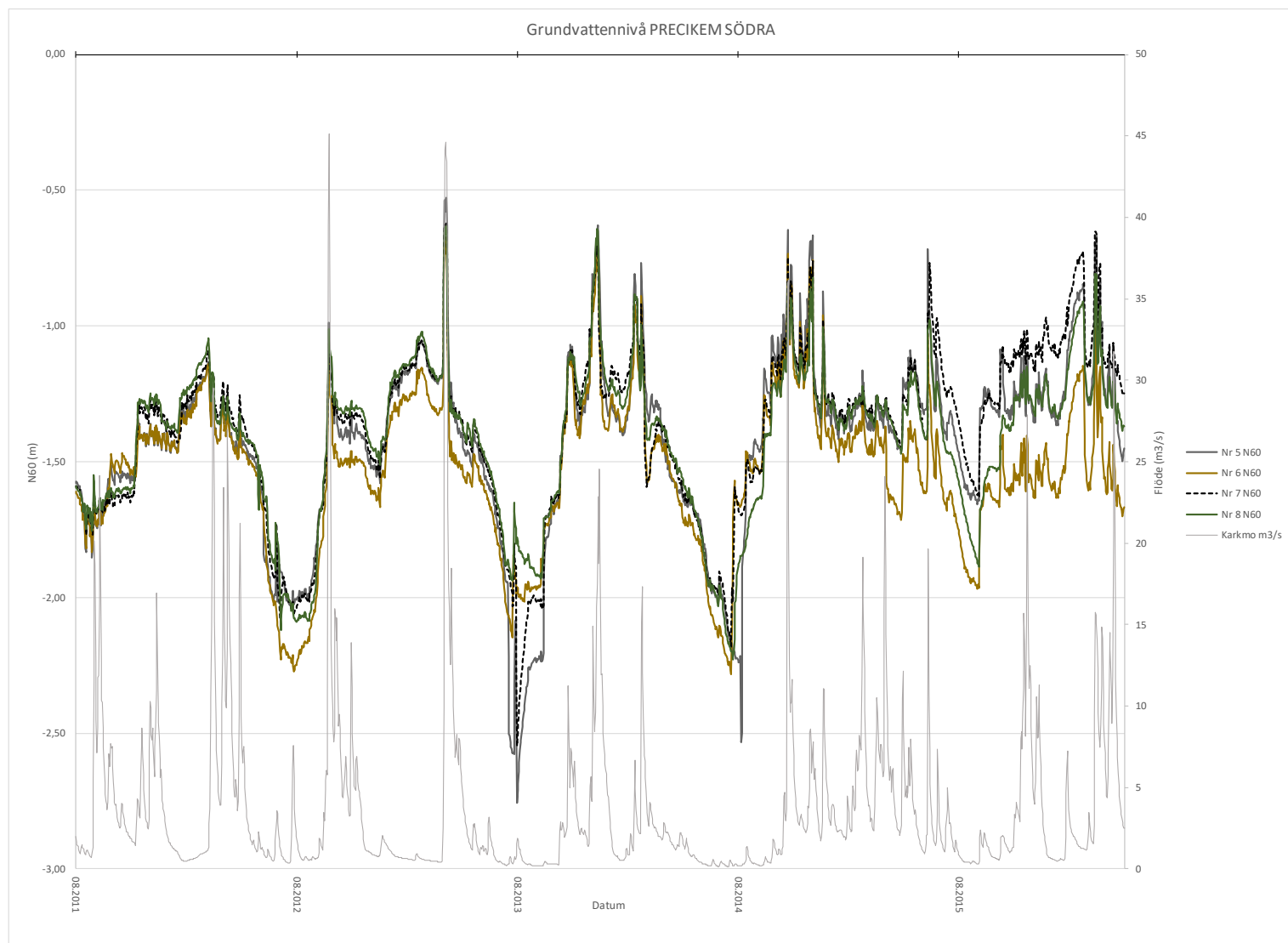
De hydrologiska förhållandena i de norra och södra delarna av försöksområdet har analyserats skilt och sammanställts i figur 8 och figur 9. GV-nivåerna i norra delen av försöksområdet varierade tydligt med flödeshastigheterna i Toby å; vid höga flöden indikeras höga grundvattennivåer i samtliga delfält. Variationerna mellan delfälten i norra delen av försöksområdet är små, men delfält 2 avvek marginellt från de övriga speciellt under åren 2012–2013 (figur 8). Åren 2012–2013 låg GV-nivån i delfält 2 i genomsnitt ca 20–30 cm lägre än de övriga delfälten i norra delen av försöksområdet, vilket kan bero

på lägre flöden i Toby å under sommarmånaderna 2012 och 2013. Lägre GV-nivåer i delfält 2 kan ha uppstått p.g.a. avsaknaden av plastfilm och läckande av grundvatten till det norra diket. Delfält 2 och effekten av plastfilmen presenteras noggrannare i avsnitt 5.1.1. Variationerna i GV-nivåerna visade samma trend på södra sidan av försöksområdet (figur 9) som i norra.

Extremt låga GV-nivåer har uppmätts i samband med uttömning av delfälten förrän nya behandlingar skulle påbörjas t.ex. augusti 2013 och 2014 (figur 8). Efter behandlingarna ökade GV-nivån tydligt eftersom hundratals kubikmeter vatten har pumpats in i fältet.



Figur 8: Graf över GV-nivåerna i norra delen av PRECIKEM. I norra delen kan man se små skillnader i GV-nivån mellan delfält nr 2 (utan plastfilm) och övriga delfält. Delfält 4 fungerar som referens för norra sidan.

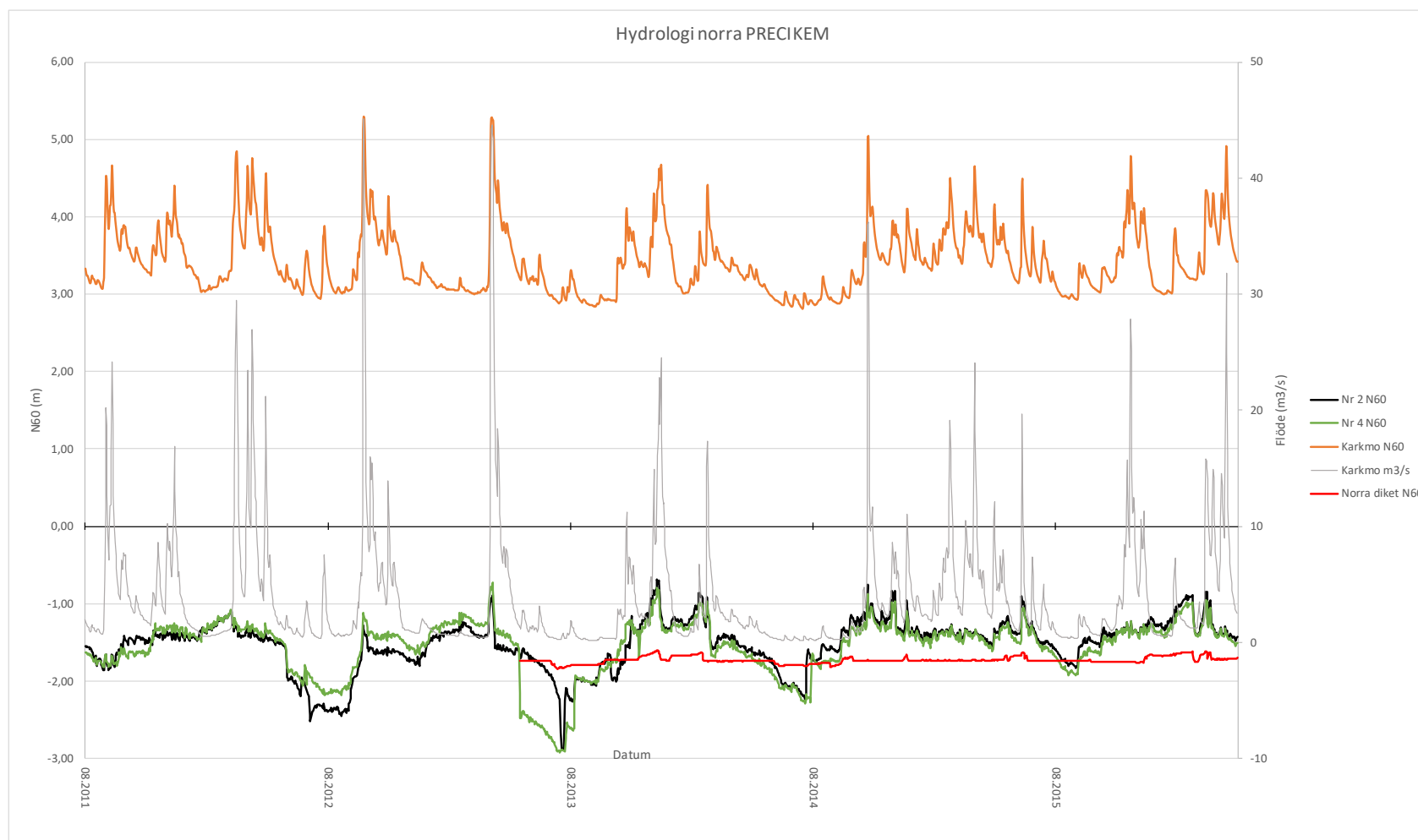


Figur 9: Graf över GV-nivåerna i södra delen av PRECIKEM i förhållande till flödes hastigheten i Toby å. GV-nivåerna i delfälten på södra delen av försöksområdet visar tydligt samband för samtliga skiften i GV-nivå vs. flödes hastighet. Delfält 7 fungerar som referens för södra sidan.

Skillnaderna mellan GV-nivåerna i norra och södra delen av PRECIKEM försöksområde var små och liknande variationer skedde i båda delarna av försöksfältet. Överlag var GV-nivåerna lägre i norra delen eftersom försöksområdet delvis lutar mot sydväst (Dalhem m.fl. in preparation 2018). När flödet minskade i Toby å (Karkmo N60) sjönk GV-nivåerna i södra och norra delen av försöksområdet (Figur 8 och 9). Variationerna i de hydrologiska förhållandena i Toby å reflekteras i delfälten, och grundvattenförhållandena i försöksområdet är påverkade av flödesvariationerna. T.ex. under torra somrar kan man notera en tydlig sänkning av GV-nivån och vid översvämningar (t.ex. 12/2013 samtliga delfält) sker en tydlig förhöjning av GV-nivån. Övriga delfält samt variationerna i delfältens hydrologi presenteras i bilaga 1.

5.1.1. Effekter av reglerad dränering och användningen av plastfilm

Delfält 2 är det enda skiftet i försöksområdet som inte är försett med plastfilm. Plastfilmens uppgift är att stoppa läckage från fältet och på så sätt ytterligare styra GV-nivån. I delfält 2 var GV-nivån i regel 20–30 cm lägre än i referensen (figur 10). Variationen kan indikera på att avsaknaden av plastfilm skulle inverka på GV-nivån i referensfältet. Skillnaden kan även bero på att delfält 2 har direkt kontakt med diket som rinner längs med norra sidan. Om vattenståndet är högt i diket kan detta leda till att delfält 2 delvis tar in vatten från diket vilket höjer GV-nivån ytterligare jämfört med de övriga delfälten på norra delen som är försedda med plastfilm längs med dikeskanten. Vid lägre GV-nivåer i diket kan det i motsats till förhöjda GV-nivåer ske ett läckage av grundvatten till diket som sänker GV-nivån i delfält 2. Figur 10 visar vattenståndet i norra diket i jämförelse med GV-tillståndet i delfält 2 och i referensen.



Figur 10: Hydrologiska förhållanden i delfält 2 (svart linje) jämfört med förhållandena i referensfältet (grön linje) och i norra diket (röd linje).

5.1.2. GV-nivåns påverkan på vattenkvaliteten

Vattenkvaliteten i dräneringsvattnet kan variera på grund av flera faktorer. GV-nivån kan ha en betydande roll i hur olika element beter sig i olika förhållanden. Låg GV-nivå kan öka oxidationen i marken och vid höga GV-nivåer får vi en urlakning av dessa element i dräneringsvattnet. Grundvattenfluktuationerna påverkar också de olika marklagrens relativa bidrag till dräneringsvattnet, exempelvis vid hög grundvattennivå kommer en stor del av flödet från de övre marklagren. Att säkerställa GV-nivåns påverkan är dock begränsad eftersom provtagningen skett under relativt stabila GV-nivåer, variationen max. 70 cm. I bilaga 2 presenteras GV-nivåerna i referensfälten (delfält 4 och delfält 7) mot olika kemiska variabler. I stora drag kan konstateras att konduktiviteten (EC) och svavel är de element som korrelerade mest när det gäller GV-nivån. Vid förhöjd GV-nivå var EC lägre vilket indikerar att utspädning av metaller i dräneringsvattnet och antalet joner i dräneringsvattnet minskar. Övriga element korrelerade sämre med grundvattennivån men även för elementen Al, S och Ca noteras en liknande tendens, dvs. att halterna minskade vid förhöjd grundvattennivå. Lägre halter vid högre grundvattennivå kan bero på att vattnet rinner snabbare genom de övre mera strukturerade jordlagren och/eller att de är mera urlakade.

För element som är av intresse i denna studie syntes dock inga tydliga trender på att halterna skulle påverkas av GV-nivån. Enligt bilaga 2 korrelerade järn- (Fe) och kadmium- (Cd) halterna bäst med variationerna i GV-nivå medan övriga element i stora drag var väldigt stabila och små variationer förekom under tidsperioden 2011–2016.

5.2. Precisionsbehandlingsens effekt på vattenkvaliteten

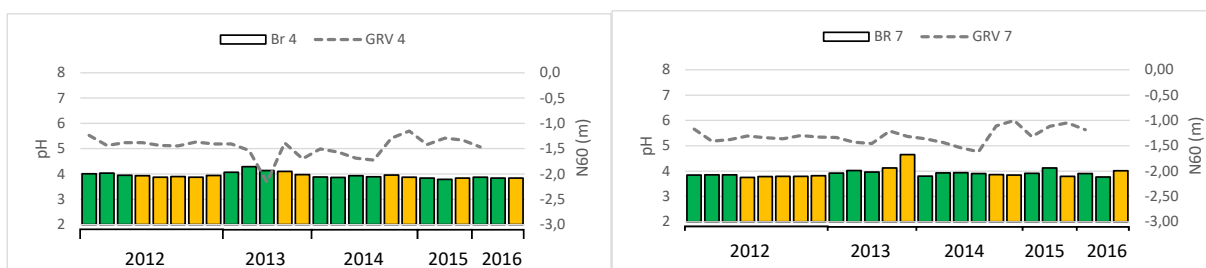
I avsnitt 5.2. presenteras precisionsbehandlingarnas effekter för följande kemiska variabler, pH, Al, aciditet, EC, S, Cd, Cu, Zn, Co, Fe och Ca. Behandlade fält jämförs med obehandlade referensfält. För att beakta årstidsvariationerna har vattendata behandlats skilt för vår- och höstperioder.

5.2.1. pH och pH beroende elementet aluminium

pH

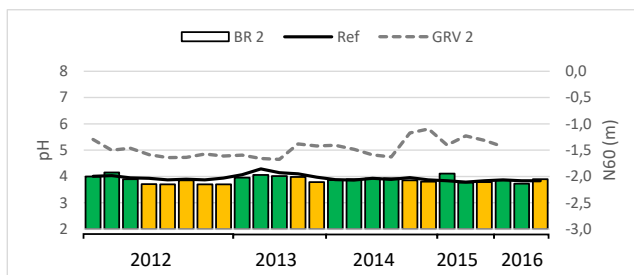
Första tydliga tecknet på behandlingarnas inverkan kan indikeras genom variationer i pH. Referensfälten berättar om områdets naturliga tillstånd eftersom dessa delar av försöksområdet inte har behandlats med kalciumsuspensioner utan endast med vatten från Toby å.

pH-värdet för dräneringsvattnet i referensfälten, både på norra och södra sidan, var kring pH 4 under vår- och höstperioderna (figur 11) medan medianen för pH-värdet i Toby var 5,7. I och med att vattnet som pumpats till delfälten togs från Toby å hade högre pH än referensen kan även pH-variationerna i delfälten i princip bero på eventuella skillnader i vattenkvaliteten i ån vid de olika pumpningstillfällena. Åns buffringskapacitet är dock obetydlig i förhållande till aciditeten i delfälten och åns aciditet är relativt låg sommartid då pumpningar utförs så eventuella variationer mellan olika pumpningstillfällen torde inte ha någon signifikant effekt.



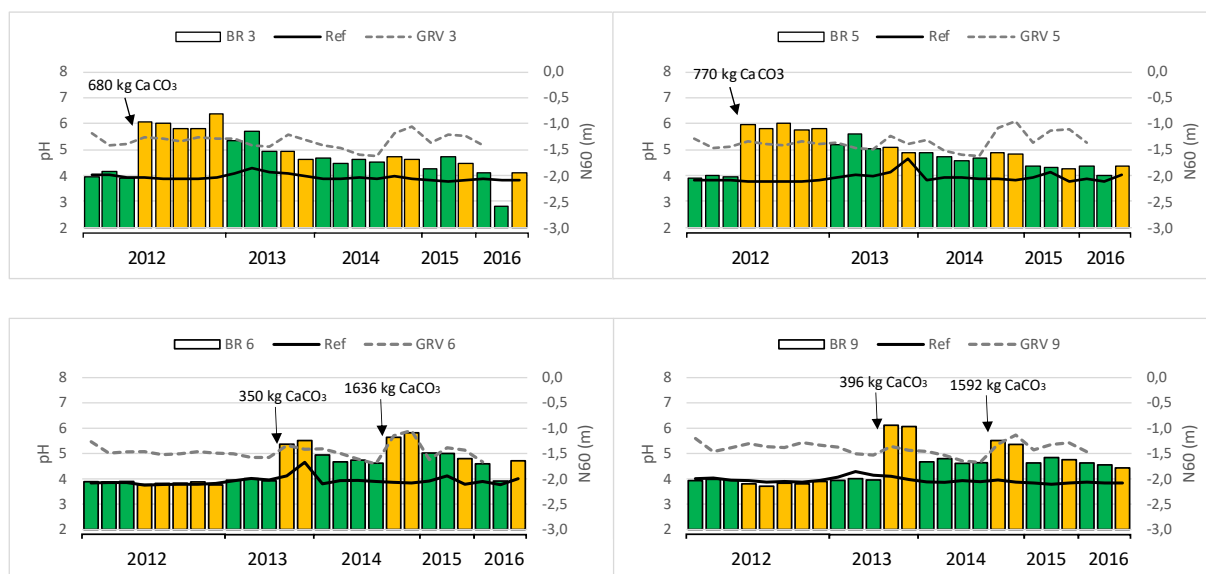
Figur 11: pH variationer i referensfälten under tidsperioden 2011–2016. pH har hållits stabilt under hela perioden.

pH variationerna i delfält 2 (figur 12) var på samma nivåer som i referensen, kring pH 4 under perioden 2011–2016 trots att fältet inte är isolerat mot diket med plastfilm. Plastfilmen hade således ingen betydande effekt på pH.



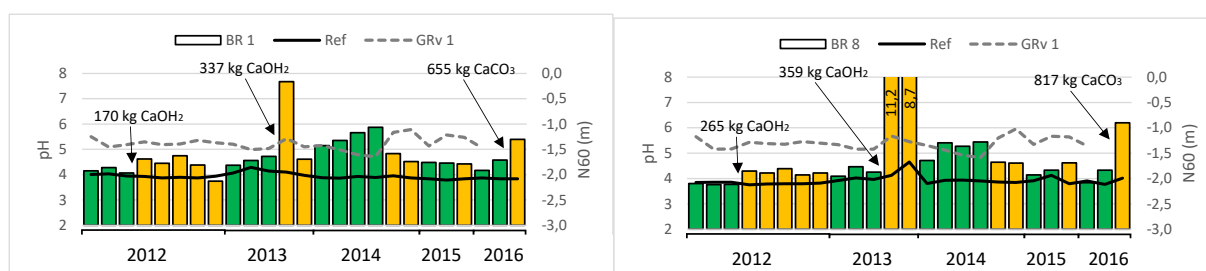
Figur 12: pH variationerna i delfält 2. pH-värdet i delfält 2 ligger kring pH 4 under hela tidsperioden.

För delfälten som behandlats med CaCO_3 (figur 13) höjdes pH-värdet genast efter behandlingen. I delfält 3 och 5 där CaCO_3 -behandling utfördes sommaren 2012 skedde en tydlig ökning av pH från 4 till 6 på hösten. På delfält 6 och 9 höjdes pH från 4 till 5 och 6 efter utförda behandlingar. Trots att större mängd kalk injicerades under behandlingen sommaren 2014 än hösten 2013 så var inte effekten på pH större. Detta beror dels på att en större mängd vatten pumpats in i fältet. Detta kan också ha gjort det möjligt att kalken pumpats längre in i fältet, och inte direkt i närheten av täckdiken, och hade således inte samma omedelbara inverkan på dräneringsvattnet. Det är även möjligt att den större mängden vatten ledde till att kalken transporterades till markskikt högre upp i profilen med mindre aciditet. För att nå täckdiken måste markvattnet ändå passera det underliggande markskiktet som igen ökar aciditeten. Detta visar att mängden vatten som pumpats in vid en behandling kan ha stor betydelse för spridningen av suspensionen och effekterna på dräneringsvattnet. Effekten av CaCO_3 -behandlingen avtog relativt långsamt och efter ca 3 år hade pH nivån återgått till sitt naturliga tillstånd för fälten som behandlades 2012 (figur 13). För fält 6 och 9 sjönk pH-värdet snabbare än för fält 3 och 5. Detta beror troligtvis på att en mindre mängd CaCO_3 injicerades sommaren 2013. I fälten 6 och 9 noteras effekten av behandlingen sommaren 2014 ännu under hösten 2016 som förhöjda pH-värden.



Figur 13: pH efter CaCO_3 -behandling. Effekten av CaCO_3 avtog långsamt.

Trenderna var lite annorlunda för fält som behandlats med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (figur 14). Vid första behandlingen av delfält 1 och 9 under sommaren 2012 räckte mängden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ inte till, pH höjdes något men återgick under höstperioden till normaltillstånd. Vid följande behandling, sommaren 2013, användes en större mängd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i lösningen. Efter behandlingen ökade pH dramatiskt från pH 4,5 till pH 7,5 i delfält 1 och upp till 11,2 i delfält 8. Effekten av behandlingen avtog snabbare än för CaCO_3 -behandlingen och pH återgick till normaltillstånd inom 1–2 år. Med detta kan konstateras att även om det i princip behövs mindre mängd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ för att höja pH så varar effekten kortare tid. Den kraftiga höjningen av pH efter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingen beror på att vi tillsätter en stark bas, OH^- , i jämförelse med CO_3^{2-} som klassas som en svag bas och som inte löser upp sig eller reagerar lika snabbt. Under behandlingarna upptäcktes även att $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -suspensionerna var svårare att få inpumpat i delfälten vilket ledde till att en del av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lämnade kvar i dräneringsrören och i kontrollbrunnarna. Kraftiga höjningen av pH har troligtvis påverkats av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ som varit kvar i rören och kommit ut i samband med pH mätningarna.



Figur 14: pH i fält behandlade med $\text{Ca}(\text{OH})_2$: pH ökade mycket dramatiskt efter behandlingen 2013 men effekten av behandlingen avtog inom 1–2 år.

Aluminium

Aluminiumjonens (Al^{3+}) löslighet i vatten är pH-beroende. Den kan buffra och binda olika antal hydroxidjoner vid olika pH-värden. Aluminiumjonen är löslig vid $\text{pH} < 4$. Vid pH-värden över 4 hydrolyseras Al^{3+} -jonen och finns i olika former av hydroxider som AlOH_2^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^+$ eller formar komplex med organiska molekyler. Vid neutrala pH-värden är Al^{3+} jonen stabil och förekommer i fast form som $\text{Al}(\text{OH})_3$. När pH-värdet ökar löser sig Al^{3+} -jonen igen och $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -joner bildas (Krstic m.fl. 2012). Vid hydrolys av aluminium produceras H^+ -joner som leder till försurning (reaktion 3).



(Thomas, G. 2006)

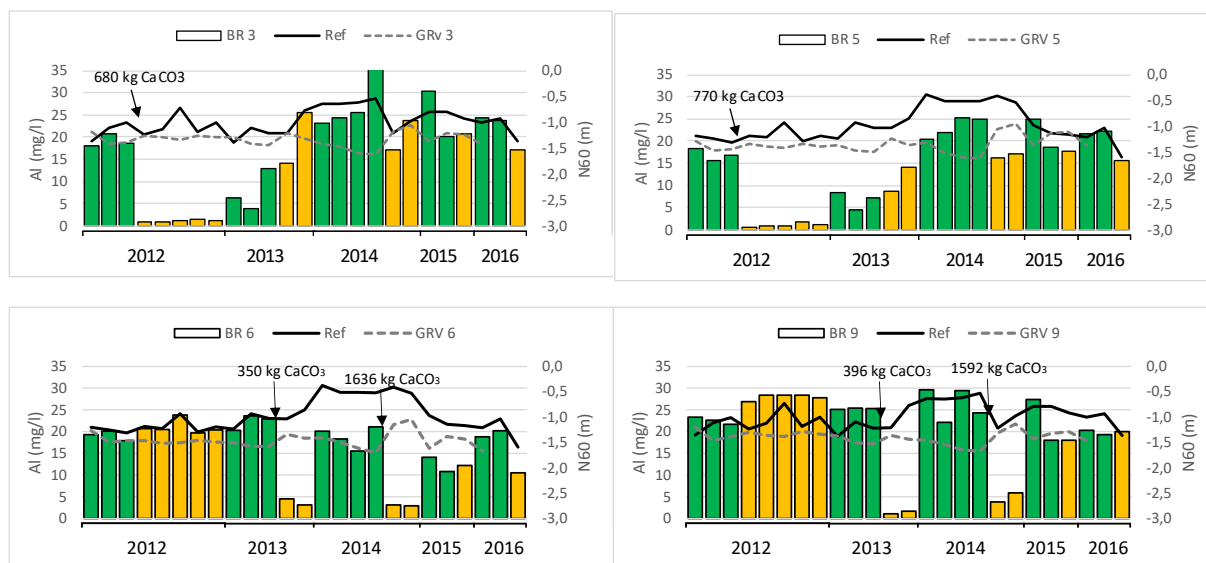
I referensfälten varierade aluminiumkoncentrationerna mellan 15–30 mg/L under perioden 2011–2016 (figur 15). Variationen samverkar med pH. Vid låga pH-värden löser sig mera aluminium i lösning och halterna är då som högst. Jämfört med Lahermo (1996) som publicerat medianvärden för drygt 1000 bäckar i Finland så kan konstateras att Al-halterna i dräneringsvattnet var extremt höga i jämförelse med övriga landet där medianen är 0,1 mg/l och halterna som mest (98 percentilen) är kring 0,5 mg/L (Lahermo m.fl. 1996). Halterna i dräneringsvattnet från försöksfältet är därmed upp till hundratals gånger högre än i övriga landet och utgör en enorm belastning på vattendragen. Vid pH 6–8 är största delen av Al^{3+} -jonerna hydrolyserade i en olöslig form och lakas inte ur marken. Våren 2014 är Al-halt i referensfälten förhöjd vilket kan ha orsakats av urlakning av Al^{3+} efter vintermånaderna.

Al-koncentrationerna i delfält 2 varierade i samma mån som i referensfältet. Senhösten 2013 var dock Al-koncentrationen i delfält 2 betydligt högre än i övriga fält, upp till ca 35 mg/L. Ökningen kan dels bero på lokala skillnader mellan markstrukturen mellan delfält 2 och referensen eftersom en liknande trend inte ses i dessa.



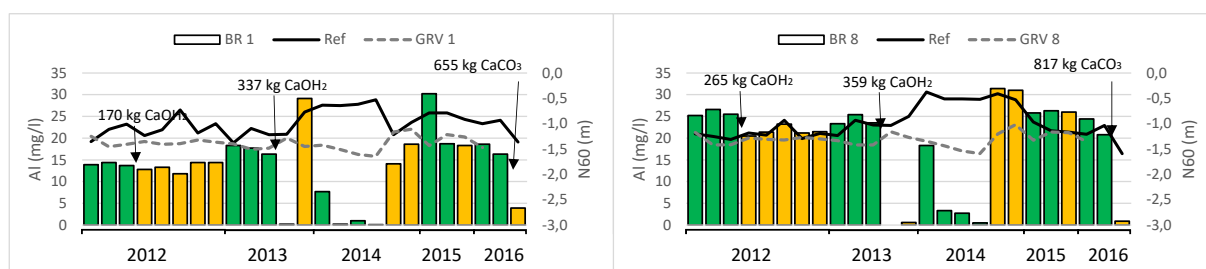
Figur 15: Aluminiumkoncentrationerna i referensen och i delfält 2.

Al-halten sjönk dramatiskt efter CaCO_3 -behandling (figur 16). CaCO_3 -behandlingen bidrog till ökat pH och de lösa Al^{3+} -jonerna hydrolyserades och föll ur lösning. Behandlingen med CaCO_3 var effektiv och från Al-koncentrationer på 20 mg/L sjönk koncentrationen till knappa 2 mg/L, dvs. en reduktion av koncentrationen med över 90 %. Effekten av behandlingen återgick till ursprungligt tillstånd efter 1–2 år.



Figur 16: Al-koncentrationerna i fält behandlade med CaCO_3 . Efter behandlingen reducerades Al-koncentrationen upp till 90 %.

Al-koncentrationen för fält behandlade med Ca(OH)_2 hade en liknande trend som för fält behandlade med CaCO_3 (figur 17). Efter behandling skedde en dramatisk minskning av Al-koncentrationen i dräneringsvattnet. Högre pH bidrog till reducerad Al-koncentration i samtliga delfält som blev behandlade med Ca(OH)_2 , och Al-halten kan konstateras vara pH beroende och minskar exponentiellt med stigande pH (Saukkoriipi 2010). Effekten avtog snabbare för delfält behandlade med Ca(OH)_2 än för fält behandlade med CaCO_3 . Resultaten för delfält 1 och 8 som behandlats med Ca(OH)_2 sommaren 2012 (figur 17) kan förklaras med att den lilla mängden Ca(OH)_2 som pumpats ut i systemet inte räcker till för att buffra pH-nivån i fältet och därmed inte påverka Al-halten i en större grad. Den dramatiska höjningen av Al-koncentrationen senhösten 2013 i delfält 1 efter utförda behandlingar kan bero på att det skett en produktion av Al(OH)_4^- vid högt pH. Ökningen är dock tillfällig då Al(OH)_4^- -jonerna övergår till olösligt Al(OH)_3 när pH sjunker till nära neutralt. Samma observation har även gjorts av Wu m.fl. (2015) som gjorde laborationsförsök på jordprov från försöksfältet.



Figur 17: Al-koncentrationerna i fält behandlade med Ca(OH)_2 . Al-koncentrationen i dräneringsvattnet reducerades upp till 100 % efter behandling.

5.2.2. Aciditet

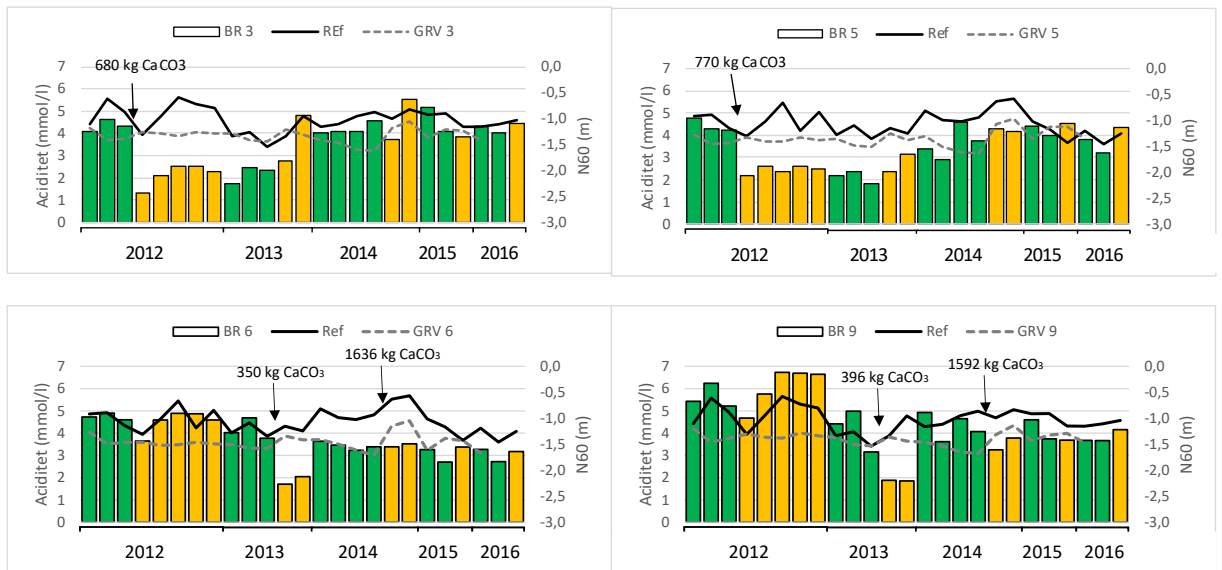
Aciditet är ett mått på sulfatjordarnas belastning på avrinningsvattnet (Lahermo m.fl. 1996). Aciditetsvariationerna i referensfältet på norra sidan varierade under våarna 2011–2016 mellan 3,60–5,58 mmol/L och på södra sidan mellan 3,60–5,09 mmol/L och på hösten mellan 3,88–5,65 mmol/L på norra sidan och på södra sidan mellan 3,86–5,68 mmol/L (figur 18). Medianen för aciditet i Toby å uppmättes till 0,23 mmol/L. I delfält 2 varierade aciditeten i samma grad som för referensen. Plastfilmen har ingen effekt på aciditeten och resultaten från aciditetsmätningarna i referensfälten och i delfält 2 korrelerade inte med pH mätningarna.



Figur 18: Aciditetsvariationer i referensdelfälten och delfält 2.

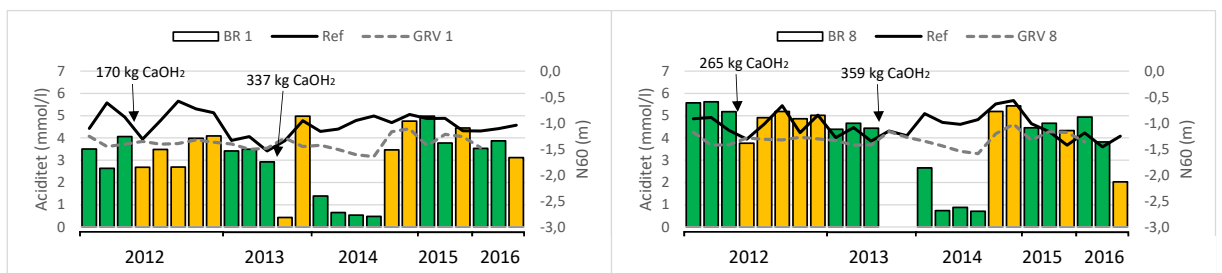
För delfälten behandlade med CaCO_3 minskade aciditeten efter utförd behandling (figur 19). Aciditeten är omvänt proportionell mot pH och vid förhöjt pH efter behandling sjunker aciditeten i dräneringsvattnet. Efter behandlingen med CaCO_3 på delfält 3 halverades aciditeten. En liknande trend ses även i delfält 5. Aciditeten återgick till sitt

normaltillstånd inom ca 1–2 år. I fält 6 och 9 påverkades aciditeten i samma grad som pH trots att större mängd kalk injicerades i fältet.



Figur 19: Aciditetsvariationerna i delfält behandlade med CaCO_3 .

Aciditetsvariationerna i delfälten som behandlats med Ca(OH)_2 visar samma trend som för fält som behandlats med CaCO_3 . Efter behandling minskade aciditeten i dräneringsvattnet (Figur 20). Efter första behandlingen skedde ingen större variation i pH, men efter behandlingen sommaren 2013 sjönk aciditeten till 0 mmol/L. Den dramatiska sänkningen av aciditet efter sommaren 2013, skedde p.g.a. överskottet av OH^- -joner, vilket också höjde pH dramatiskt. Ungefär ett år efter Ca(OH)_2 behandlingarna återgick aciditeten till ursprungligt tillstånd.



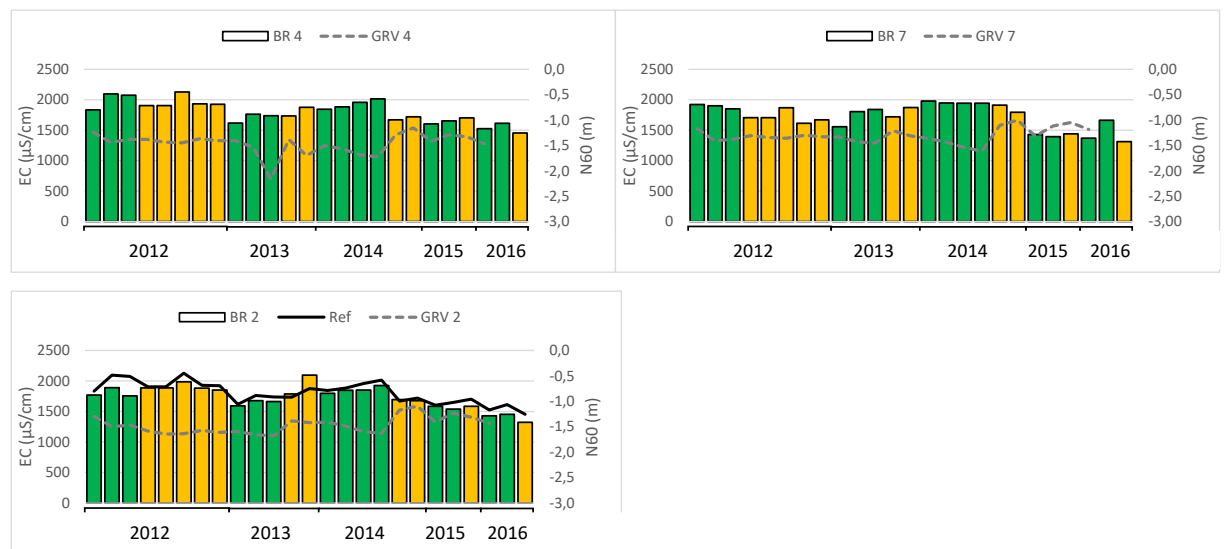
Figur 20: Aciditetsvariationerna i delfält behandlade med Ca(OH)_2 .

5.2.3. Konduktivitet och svavel

Konduktivitet

Elektriska konduktiviteten (EC) är ett mått på ett ämnes ledningsförmåga, dvs. hur väl ett material kan transportera elektrisk laddning och ett mått på antalet laddade joner i vattnet (Tenhola m.fl. 2004). Konduktiviteten mäts i $\mu\text{S}/\text{cm}$ och kan användas för att uppskatta urlakningen av lösta joner ur marken (Lahermo m.fl. 1996). En hög elektrisk ledningsförmåga är en indikator på att ämnet/provet innehåller rikligt med elektrolyter (Tenhola m.fl. 2004) och vid oxidationen av sulfider till sulfater ökar konduktiviteten i dräneringsvattnet (Wu m.fl. 2015) eftersom mängden laddade joner ökar i vattnet.

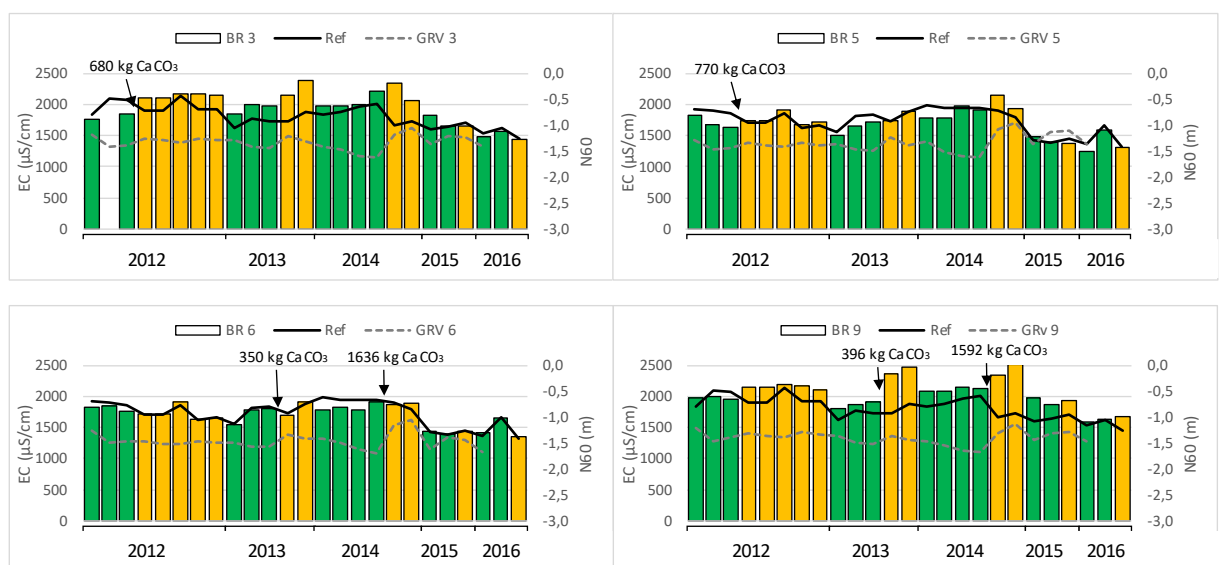
Elektriska konduktiviteten i försöksområdet varierade under våren 2011–2016 mellan 1526–2095 $\mu\text{S}/\text{cm}$ och under hösten mellan 1454–2128 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (figur 21) i referensfälten. Konduktiviteten konstateras vara i genomsnitt lite högre på norra sidan än på södra sidan. Konduktiviteten i Toby å låg i genomsnitt på 312 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Konduktiviteten i delfält 2 var aningen lägre än i referensfältet, vilket kan indikera på en utspädning av joner i delfält 2 eftersom det inte var isolerat mot norra diket.



Figur 21: EC i referensfälten och i delfält 2. EC varierade mellan 1526–2095 $\mu\text{S}/\text{cm}$ på våren och under hösten 1454–2128 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

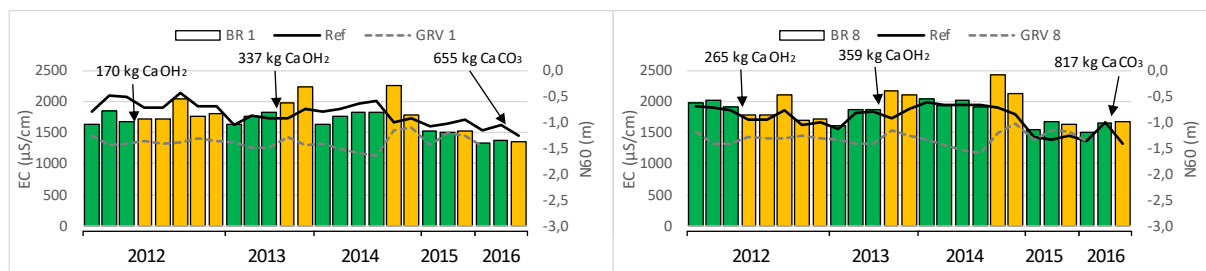
Konduktiviteten påverkades av grundvattenfluktuationer; den ökade överlag med sjunkande GV-nivåer. Variationerna i konduktiviteten under åren 2011–2016 tyder på att

dräneringsvattnet innehåller rikligt med joner. Efter CaCO_3 -behandlingen i delfält 3, 5 och 9 skedde en ökning i konduktiviteten medan det i delfält 6 först skedde en minskning i konduktiviteten (figur 22). Eftersom behandlingarna vid pH-höjning minskar på lösligheten för flera element så skulle man kunna förvänta sig att konduktiviteten sjunker. Istället ökar konduktiviteten, vilket delvis beror på att Ca^{2+} och CO_3^{2-} löst upp sig i vattnet samt att mindre pH-känsliga element så som sulfat, den överlägset viktigaste anjonen i dräneringsvatten från sulfatjordar, inte påverkas av pH-ändringen. Behandlingarnas effekter är därför svåra att bedöma med hjälp av konduktivitet.



Figur 22: EC i delfält behandlade med CaCO_3 . Konduktiviteten påverkades inte i en större grad av behandlingarna.

Efter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandling, precis som efter CaCO_3 -behandling, ökade konduktiviteten i delfält 1 och 8 (figur 23). Konduktiviteten kan jämföras med GV-nivåerna i delfälten och visar en tydlig trend på att antalet lösliga joner i dräneringsvattnet ökar vid lägre GV-tillstånd, vilket automatiskt resulterar i högre EC. Behandlingarna har därför inte haft en större inverkan på EC förutom i den mån att joner urlakats i samband med behandlingarna (Wu m.fl. 2015).



Figur 23: Elektriska konduktiviteten i delfält behandlade med $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

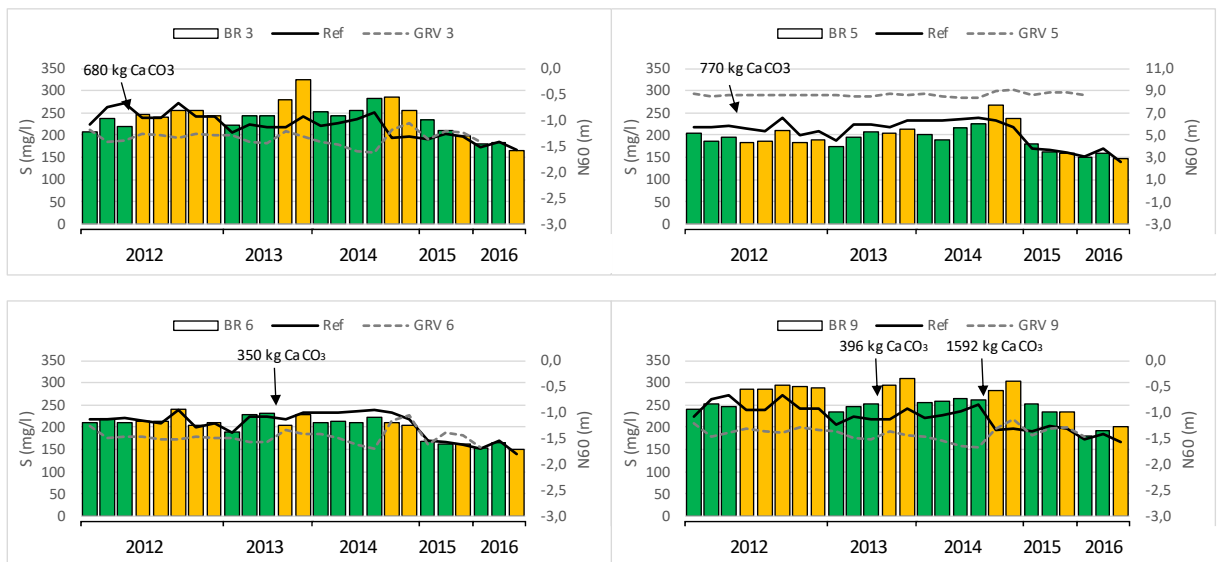
Svavel

Svavelhalten (S-halten) i dräneringsvattnet från referensfälten varierade mellan 150 och 270 mg/L under åren 2011–2016. Delfält 2 visar samma trend i S-halten som i referensen (figur 24). Förändringar i S-halter i dräneringsvattnet kan i princip användas som indikator på sulfidoxidation (Tenhola m.fl. 2004), men det är oklart hur stor svavelreserven i jorden är och hur snabbt den påverkas om oxidationen minskar. En stor del av oxiderat svavel finns även lagrad som olika järnsalter som kan lösas upp och som inte är direkt beroende av sulfidoxidation. S-halterna på norra sidan varierade mellan 173–272 mg/L under våren och på hösten mellan 166–272 mg/L. På södra sidan varierade S-halten mellan 152–238 mg/L under våren och på hösten mellan 140–239 mg/L. I Toby å låg S-halten i genomsnitt på 29 mg/L vilket tyder på att S-halten i försöksområdet är ca åtta gånger högre än i Toby å.



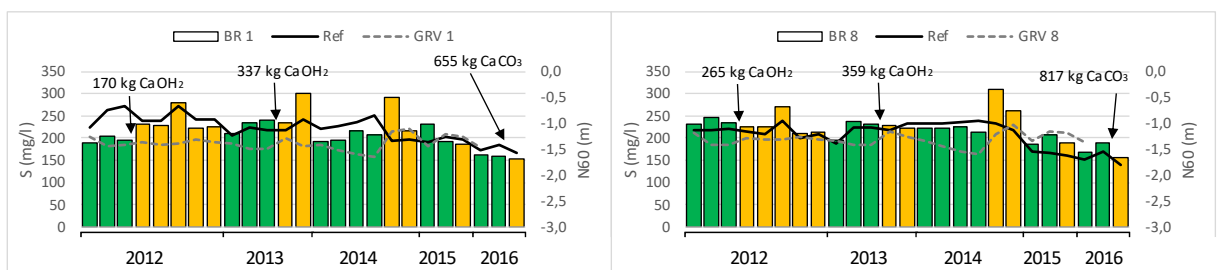
Figur 24: S-halten i referensfälten och i delfält 2.

CaCO₃-behandlingarna i delfält 3, 5, 6 och 9 (figur 25) påverkade inte S-halten i dräneringsvattnet märkbart. I delfält 3 (figur 25) skedde en förhöjning av S-halten efter första behandlingen 2012 medan S-halten i delfält 6 och delfält 5 (figur 25) minskade efter behandlingen. Behandlingen hade ingen större effekt på S-halten vilket troligtvis beror på att behandlingarna inte har någon effekt på sulfidoxidationen.



Figur 25: S-halten har inte påverkats av CaCO₃-behandlingarna i delfälten 3,5,6 och 9.

Ca(OH)₂-behandlingen i delfält 1 och 8 resulterade inte i någon märkbar förändring av S-halten i dräneringsvattnet (figur 26). Eftersom mobiliteten för svavel i dräneringsvattnet inte är pH-beroende och det konstaterats tidigare att behandlingarna inte haft någon påverkan på S-oxidationen, kan påstås att de förhöjda S-halterna i delfält 1 på senhösten 2012, 2013 och 2014 och i delfält 8 på senhösten 2012 och 2014 kan bero på en urlakning av S-joner i dräneringsvattnet vid lägre GV-tillstånd.



Figur 26: Ca(OH)₂-behandlingar av delfält 1 och 8. Behandlingarna visade sig inte ha någon större effekt på S-halten.

5.2.4. Kalkofiler

Kalkofila element är element som bildar svårslösliga föreningar med S, Se och Te (Lithner & Holm 2003). Kalkofila element bildar också lätt oxider. Exempel på kalkofila element är bl.a. Zn, Cd, Cu, Co och Ni. En annan gemensam nämnare för kalkofila element är att de klassas som metaller. Metallerna kadmium, kobolt, koppar och zink är kända för att vara metaller som dräneras till vattendrag från sura sulfatjordar. I och med att pH höjts i samband med behandlingarna borde också metallhalterna reduceras, eftersom metallerna är delvis pH-beroende.

Kadmium

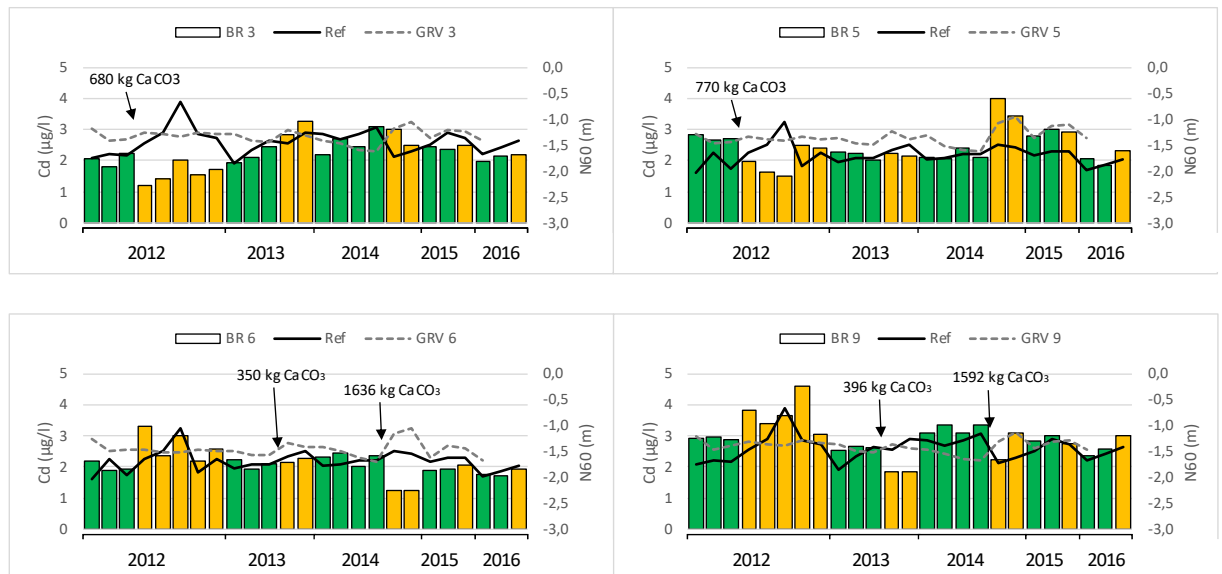
Kadmiumhalten (Cd-halten) i referensfälten varierade mellan 2–4 µg/L. Hösten 2012 (figur 27) var Cd-halten som högst. Variationerna i kadmiumkoncentrationerna var större i delfält 2 än i referensen vilket kan bero på ett läckage av kadmium från och till norra diket. Variationerna i Cd-halt och GV-nivå korrelerar inte med varandra enligt data presenterat i figur 27.



Figur 27: Cd-halten i referensfälten samt i delfält 2. Cd-halten varierade mellan 1–4 µg/L.

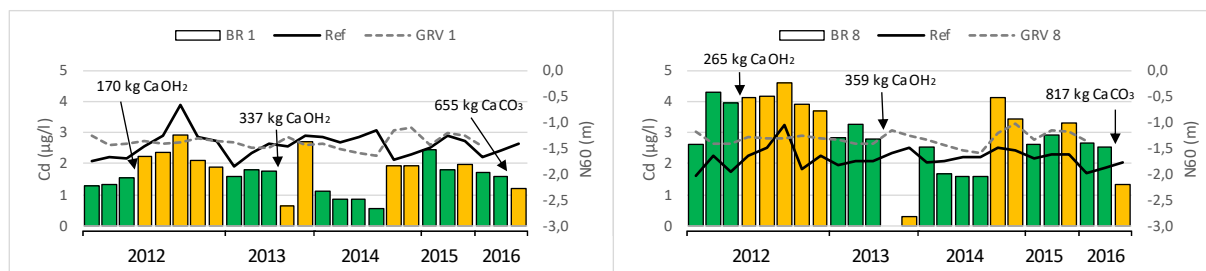
Efter CaCO₃-behandling minskade kadmiumhalten med hälften men återgick under vintern till normaltillstånd (figur 28). CaCO₃-behandlingen visade sig inte vara en effektiv behandlingsmetod för att sänka Cd-halten. Cd behöver en stark bas för att ett

katjonutbyte ska kunna ske och därför sker ingen dramatisk minskning av Cd efter CaCO_3 -behandlingarna.



Figur 28: CaCO_3 behandling i delfält 3 och i delfält 5. Efter behandlingarna sker en minskning i Cd-halten i båda fälten.

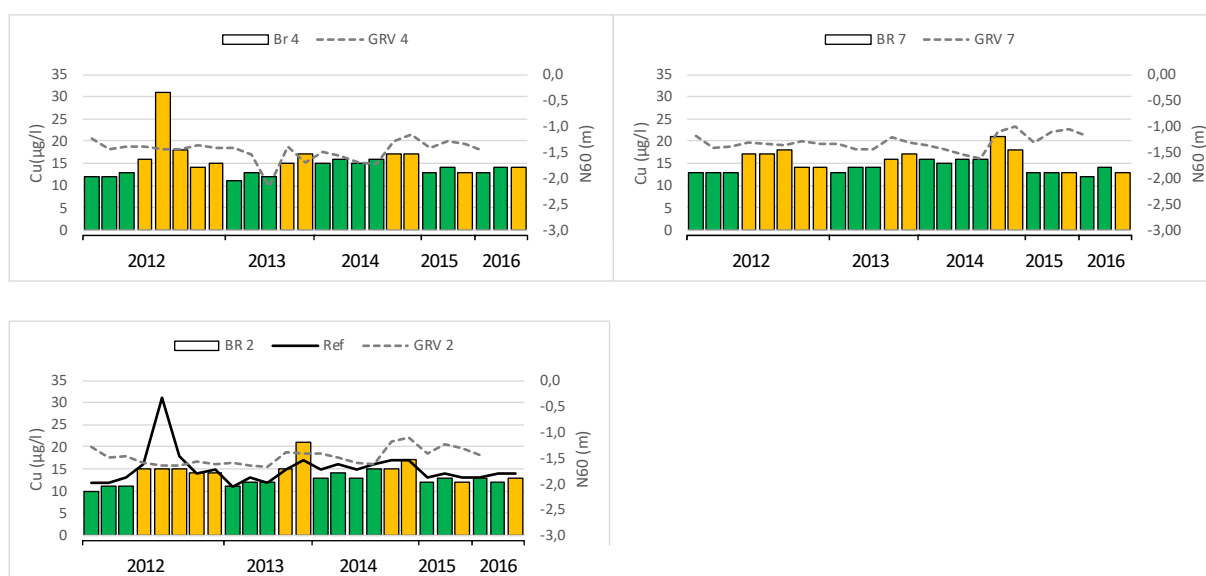
Efter första $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingen 2012 på delfält 1 (figur 30) ökade Cd-halten. I delfält 8 hölls halten på ungefär vid samma nivå efter första behandlingen (figur 30). Efter behandlingen 2013 minskade Cd-halten dramatiskt och minskade upp till 100 % i delfält 8. Större mängd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hade en betydande effekt på reduceringen av Cd-halten (figur 30). Förhöjd Cd-halt i dräneringsvattnet kan dels bero på att Ca^{2+} -jonerna i lösningen konkurrerar ut Cd^{2+} -jonerna i markpartiklarna och det sker ett katjonbyte mellan Cd^{2+} -joner och Ca^{2+} -joner som ökar Cd-halten i dräneringsvattnet (Magnusson 2000). Effekten avtog inom ett år och Cd-halten återgick till normaltillstånd. Cd-halten i de behandlade fälten varierade under tidsperioden mellan 10–35 % och de ständigt fluktuerande koncentrationerna kan bero på jordhorisontens heterogenitet och att kadmiumet urlakas ojämnt ur fältet. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingen visade sig ha en större effekt på Cd-halten än CaCO_3 -behandlingarna, detta p.g.a. att OH^- är en starkare bas än CO_3^{2-} .



Figur 30: Effekten av $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandling i delfält 1 och delfält 8. Efter behandlingen sommaren 2013 reducerades Cd-halten totalt i delfält 8.

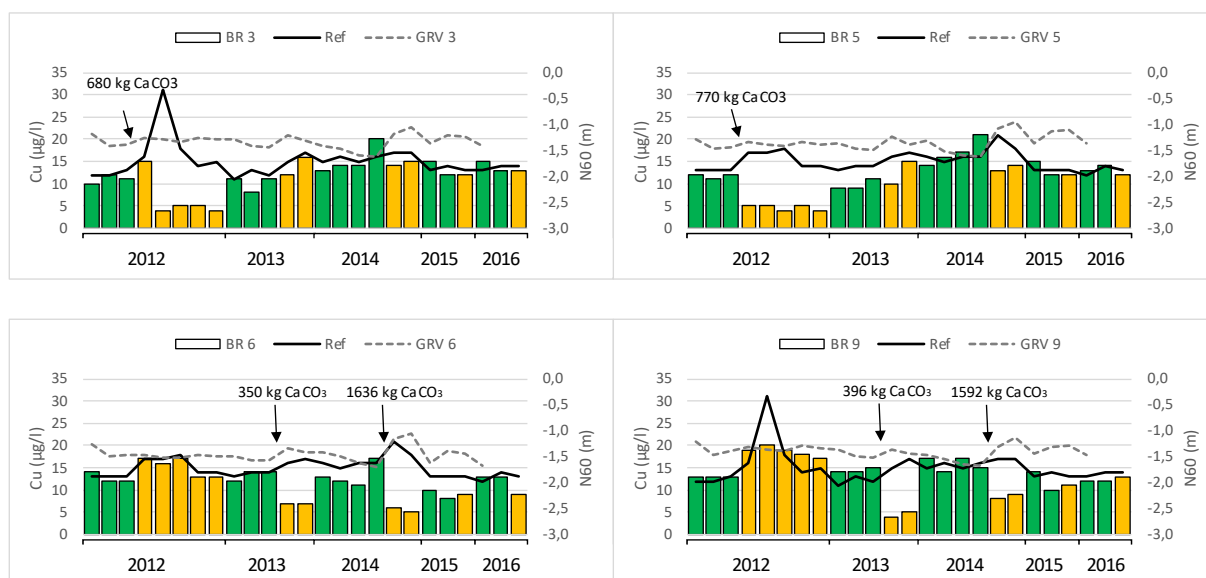
Koppar

Kopparhalten (Cu-halten) i dräneringsvattnet från referensen varierade mellan 10–20 $\mu\text{g/L}$. Senhösten 2012 steg Cu-halten till över 30 $\mu\text{g/L}$ (figur 31, delfält 4). Ökningen sensommaren 2012 är lokal och kan tyda på att delfält 4 har delvis annan markstruktur än delfält 4 och 2 eftersom en liknande trend inte ses i dessa. I övrigt hölls Cu-halten relativt stabil under intervallet 2011–2016 och skillnaderna mellan södra och norra delen av försöksområdet var små. I delfält 2 indikeras en liknande variation i Cu-halten som i referensfälten. Cu-halten följer till en viss del GV-variationerna och vid högre GV-nivå har konstaterats högre Cu-halter och vid lägre GV-nivåer har konstaterats lägre Cu-halter i dräneringsvattnet. Försurade förhållanden ökar lösligheten för koppar, men Cu^{2+} -jonen är inte speciellt mobil utan bildar gärna svårlösliga föreningar eller organiska komplex (Lahermo m.fl. 1996).



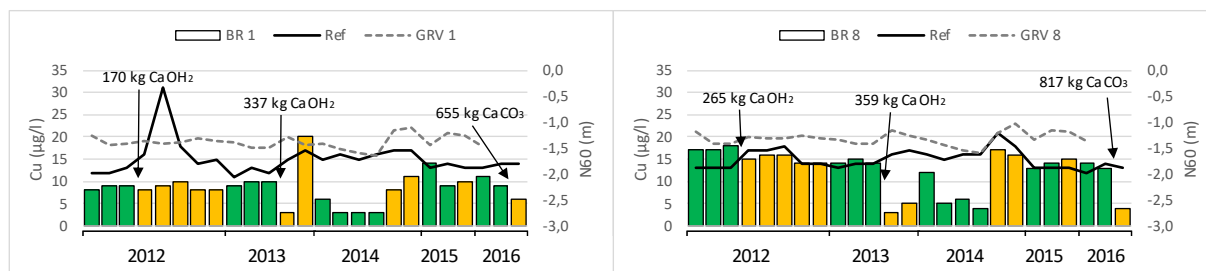
Figur 31: Kopparhalterna i referensen har varierat mellan 10–20 $\mu\text{g/L}$. På hösten 2012 avskiljer sig delfält 4 från de övriga med Cu-koncentrationer över 30 $\mu\text{g/L}$.

Efter CaCO_3 -behandlingen 2012 reducerades Cu-halten i dräneringsvattnet märkbart (figur 32). Från halter kring 10–12 $\mu\text{g/L}$ reducerades koncentrationen till 5–6 $\mu\text{g/L}$ i delfält 3, 5, 6 och 9 (figur 32). Behandlingen med CaCO_3 halverade kopparkoncentrationen i dräneringsvattnet. Effekten av behandlingen var relativt kortvarig och Cu-halten återgick till normaltillstånd följande vår. Oavsett mängden CaCO_3 som injicerats i fältet så visade sig inte effekten vara desto större. Detta kan bero på att Cu inte hör till de lösliga metallerna i vattendragen, utan förekommer ofta i olika föreningar med NO_3^- , SO_4^{2-} ja Cl^- eller i små mängder som Cu^{2+} -jon. När pH sjunker i markvattnet blir även koppar mera lösligt och vid högre pH bildar Cu-jonen gärna komplex med organiskt material (Lahermo m.fl. 1996).



Figur 32: CaCO_3 -behandlings i delfält 6 och delfält 9.

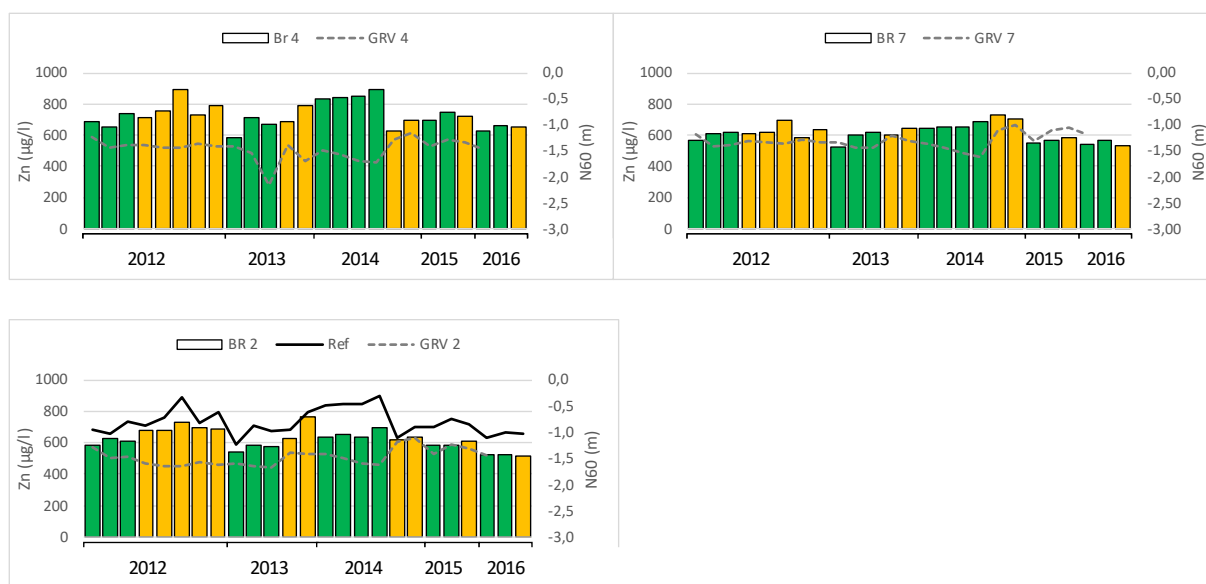
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingen av delfält 1 och delfält 8 (figur 33) visade en liknande effekt på koppar som för kadmium. Efter första behandlingen sensommaren 2012 skedde ingen förändring för Cu-halten i dräneringsvattnet, men efter behandlingen sensommaren 2013 reducerades Cu-halten med över 50 %. Förhöjningen av Cu-halten senhösten 2013 i delfält 1 (figur 33) kan bero på den plötsliga pH-förhöjningen efter behandlingen sommaren 2013 som reducerade Cu-halten rejält. Efter ca en månad återgick pH till normaltillstånd (pH kring 4), vilket resulterade i att Cu-jonernas löslighet ökade i och med att pH-värdet sjönk. Försurade förhållanden i markvattnet ökar Cu-jonens löslighet och därmed kan även konstateras att Cu är pH-beroende (Lahermo m.fl. 1996).



Figur 33: Cu-koncentrationerna i delfält 1 och 8 efter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingar.

Zink

Zinkhalterna (Zn-halterna) i referensen varierade mellan 600–900 µg/L (figur 34) under åren 2011–2016. Variationerna var oregelbundna och följer inte variationerna i GV-nivån. Zn-halten låg i regel högre på norra sidan än på södra sidan av försöksområdet. Variationerna mellan referensen på södra och norra sidan indikerar på att markstrukturen i fälten är olika. Delfält 2 visar en liknande trend i Zn-koncentrationen som i referensen, men koncentrationerna i delfält 2 var under hela tidsperioden lite lägre än i referensen. Detta kan tyda på att det sker ett läckage av Zn-joner från och till norra diket.



Figur 34: Variationerna i Zn-koncentrationer i referensfälten och delfält 2.

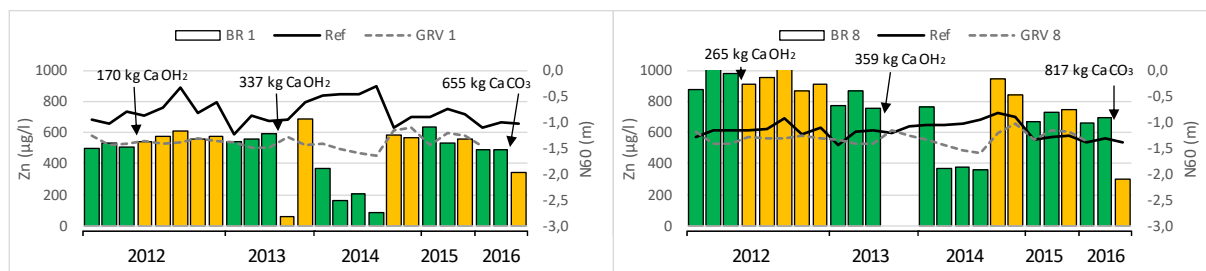
Efter CaCO_3 -behandling minskade Zn-halten med 20–30 % (figur 35). Effekten med CaCO_3 var kortvarig och Zn-halten återgick till normaltillstånd inom 1 år. Variationerna på norra och södra sidan avvek från varandra, vilket kan tyda på skillnader i

markstrukturer och homogenitet. De höga halterna sensommaren 2014 i delfält 2 och på hösten 2014 i delfält 5 (figur 35) beror på den heterogena markstrukturen i området kombinerat med fluktuerande GV-nivåer och flöden (Dalhem m.fl. in preparation 2018). Zn-koncentrationen i dräneringsvattnet följer delvis med GV-tillståndet i fältet. Vid högre GV-nivå så fanns mera Zn-joner lösta i dräneringsvattnet.



Figur 35: Efter CaCO₃-behandling reducerades Zn-koncentrationen i dräneringsvattnet med 20–30 %.

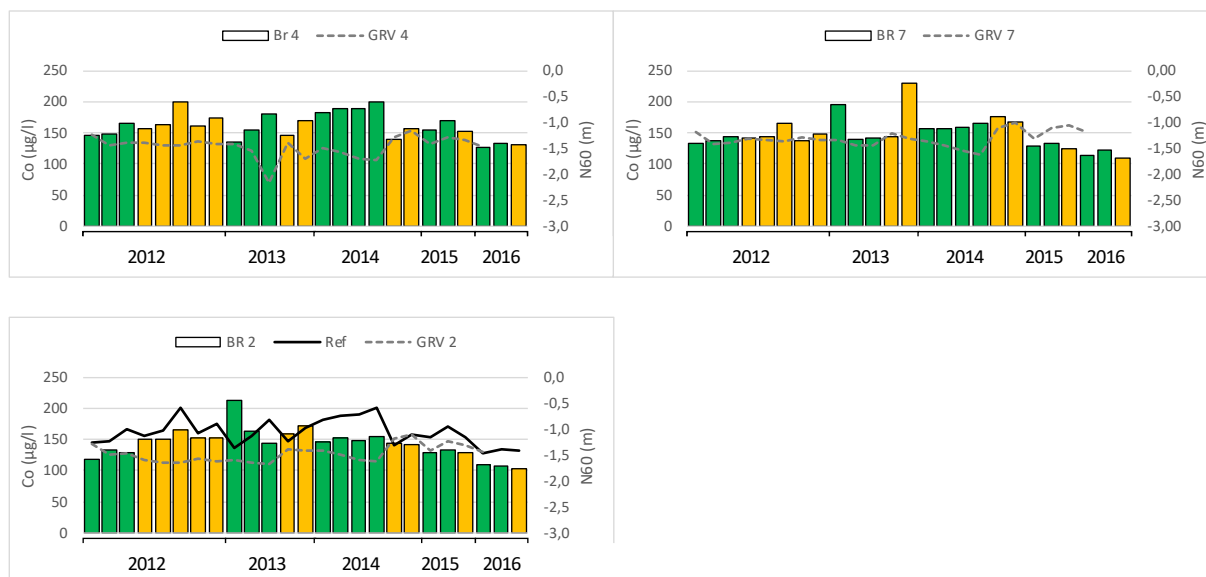
Efter den större Ca(OH)₂-behandlingen reducerades Zn-koncentrationen i dräneringsvattnet dramatiskt. Behandlingen minskade Zn-koncentrationen upp till 100 % (figur 36). Zn-koncentrationerna återgick till normaltillstånd inom 1 år. Detta visar på att Zn-koncentrationen i dräneringsvattnet är delvis pH-beroende eftersom låga pH värden i markvattnet ökar Zn-jonens löslighet (Tenhola m.fl. 2004) och pH-variationerna i fält behandlade med Ca(OH)₂ var större än i fält behandlade med CaCO₃. Ca(OH)₂-behandlingen visade sig ha en större effekt på reduktionen av Zn-koncentrationen i dräneringsvattnet än CaCO₃, men effekten var kortare. Förhöjningen av Zn-koncentrationen senhösten 2013 i delfält 1 (figur 33) kan bero på den plötsliga pH-förhöjningen efter behandlingen sommaren 2013 som reducerade Zn-halten rejält. När pH nivån återgick till normaltillstånd (pH kring 4) efter ca en månad ökade Zn-jonernas löslighet i och med att pH sjönk.



Figur 36: Delfält behandlade med $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zn-halten minskade dramatiskt efter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandling men återgick inom kort till normaltillstånd.

Kobolt

Kobolt (Co) koncentrationen i referensen varierade mellan 100–200 µg/L under åren 2011–2016 (figur 37). Co-halten korrelerar inte med variationerna i GV-nivån, och Co-halten på södra sidan av försöksområdet har i genomsnitt lägre Co-koncentration än på norra sidan. Co-halten i dräneringsvattnet från delfält 2 varierade i samma grad som i referensen men koncentrationen är i regel lägre än i referensen under hela tidsperioden. Detta kan, precis som med de övriga kalkofila elementen, tyda på ett läckage av Co-joner till norra diket p.g.a. avsaknaden av plastfilm.



Figur 37: Co-koncentrationerna i dräneringsvattnet från referensfälten och från delfält 2. Co-halten var i regel högre i referensfältet på norra sidan än i referensfältet på södra sidan.

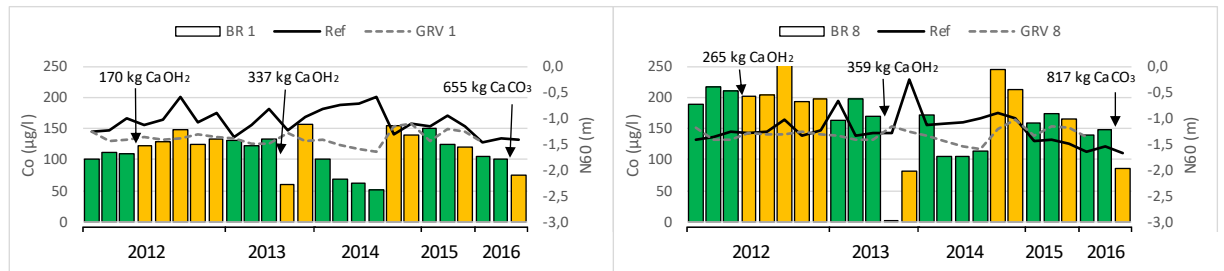
CaCO_3 -behandlingen hade ingen större inverkan på Co-halten i fält 3, 5, 6 och 9 (figur 38). Delfält 6 och 9 behandlades ytterligare en gång sommaren 2014 med större mängd

CaCO_3 , vilket hade en positiv inverkan på Co, och koncentrationerna i dräneringsvattnet reducerades med ca 20–30% (figur 38). Stora mängder CaCO_3 krävs för att reducera Co-koncentrationerna i markvattnet.



Figur 38: CaCO_3 -behandlingen visade sig inte vara effektiv på Co.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingen på delfält 1 och 8 (figur 39) visade inte ha någon större effekt på Co-halten efter första behandlingen 2012. Mängden $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ökades år 2013 och behandlingen visade ha en positiv inverkan på Co-halten i området. Efter behandlingen sommaren 2013 reducerades Co-koncentrationen med ca 50 % på delfält 1 och med 90 % på delfält 8. Co-koncentrationen fluktuerande trots allt bara tillfälligt och följer en liknande trend som de övriga kalkofila elementen. Co-koncentrationerna återgick till normaltillstånd inom 1 år. Kobolt kan förekomma som $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -jon i vattenlösning eller binder sig gärna till lerpartiklar eller organiskt material. Kobolt-koncentrationen korrelerar på samma sätt som de övriga elementen som ökar i löslighet vid försurade förhållanden, negativt på pH och positivt på Al-halten i markvattnet (Lahermo m.fl. 1996).

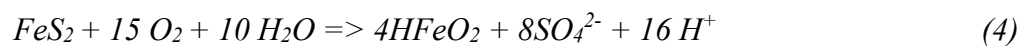


Figur 39: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingen av delfält 1 och 8.

Koncentrationerna av metaller i referensfälten var överlag höga under hela tidsperioden och i jämförelse med metallhalternas normalvärden i Finlands vattendrag enligt Lahermo (1996) ligger området Risöfladan bland de områden med högst metallhalt i vattnet. Behandlingarna har minskat på halten av kalkofila metaller i dräneringsvattnet till en viss del i samband med att pH påverkats av behandlingarna. Effekten har dock inte varit den samma för samtliga element eftersom de är olika känsliga för pH-fluktuationerna, och markens heterogenitet har haft en stor inverkan på hur lösliga metallerna varit i samband med behandlingarna.

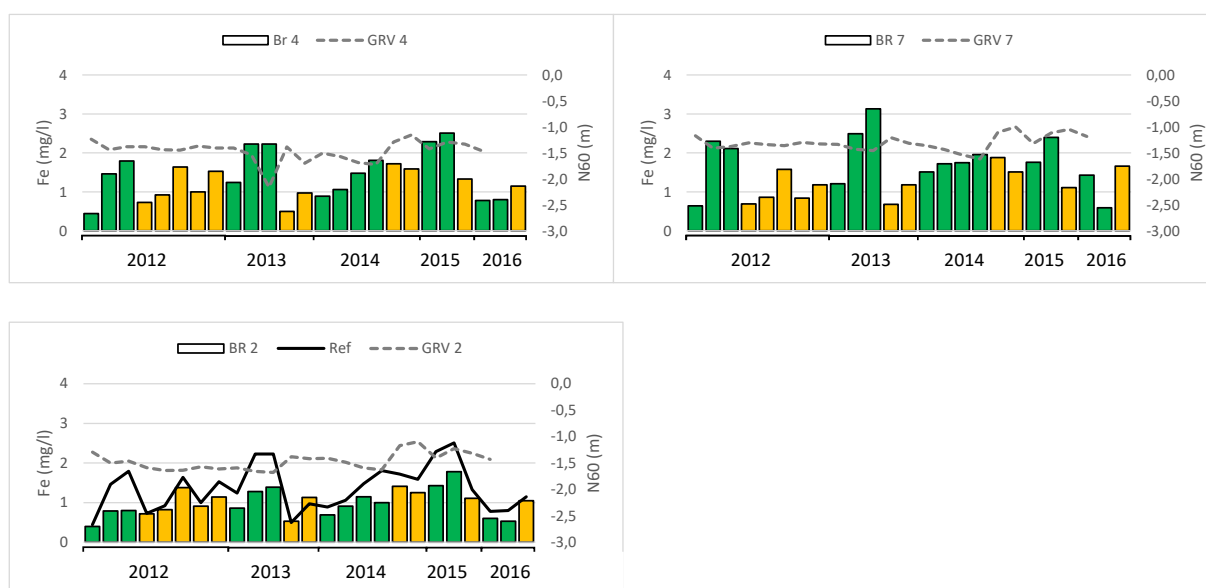
5.2.5. Järn

Järn (Fe) bör behandlas skilt från övriga element eftersom detta element klassificeras som mycket redoxberoende. Därtill påverkas det även starkt av flera andra faktorer som pH, CO_2 -halter och oorganiska och organiska komplex (Lahermo m.fl. 1996). Med redox beroende menas att ämnet har en förmåga att oxideras eller reduceras, dvs. ändra laddningstal. Järnets mobilitet i marken kontrolleras av pH och förurningspotential. Fe förekommer både som Fe^{2+} -joner och Fe^{3+} -joner i naturen och största delen av järnet har sitt ursprung i eroderande mineraljordar. Vid pH 5–8 förekommer största delen av järnet i fast form som $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Vid pH under 5 eller över 8 joniseras $\text{Fe}(\text{OH})_3$ och förekommer som Fe^{2+} , FeO^+ , FeOH^{2+} och Fe^{3+} (Hem & Copper 1962). Redoxberoende ämnen reagerar lätt på syre och oxidationshastigheten ökar vid lägre pH. Sulfidrika sediment innehåller vanligtvis olika typer av Fe-haltiga mineraler som t.ex. pyrit FeS_2 . Vid oxidationen av pyrit (reaktion 4) frigörs Fe^{2+} , H^+ - och SO_4^{2-} -joner som bl.a. försnabbar vittringen av silikatmineral och vid lägre pH frigörs Al- och Fe-joner (Lahermo m.fl. 1996).



(Lahermo m.fl. 1996).

Järnhalten i referensen varierade mellan 0,5 mg/L -3 mg/L under åren 2011–2016 (figur 40). Fe-halten är bland de element som varierat mest under tidsperioden 2011–2016 (bilaga 3) och har visat sig delvis vara beroende av grundvattenvariationerna. Sensommaren 2012 och 2013 fördubblades urlakningen av Fe-joner i dräneringsvattnet. Delfält 2 följer samma trend som referensfälten men variationerna har visat sig vara något mindre än i referensen.

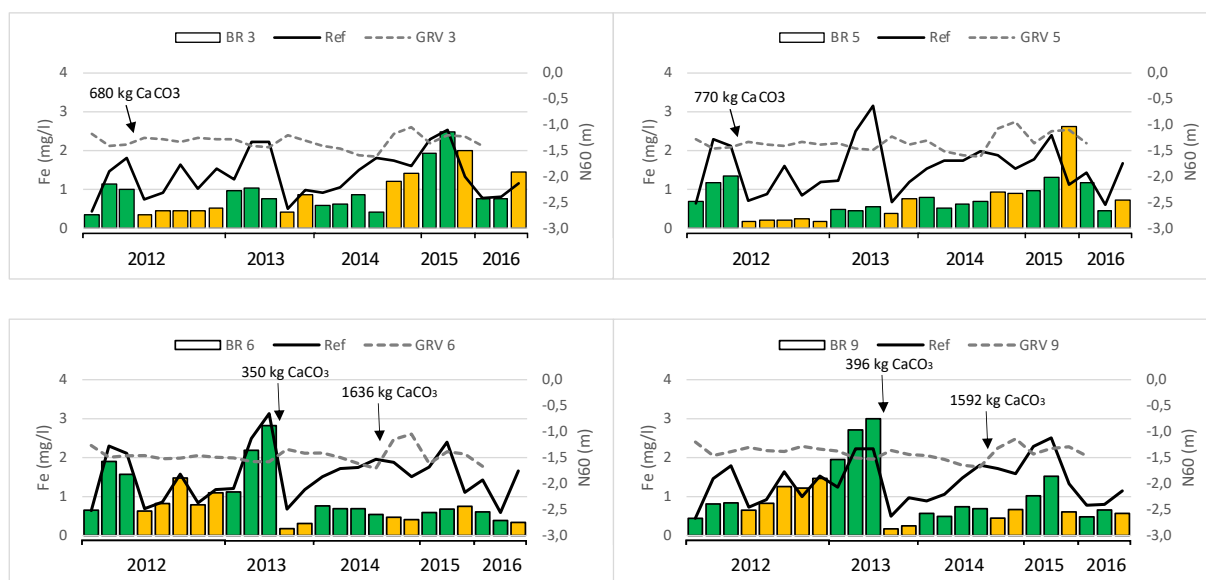


Figur 40: Fe-halterna i referensfälten och i delfält 2. Fe-halten varierade under perioden mellan 0,5–3 mg/l.

När GV-nivån sjönk i försöksfälten inleddes en redoxreaktion av järn, eftersom järnet i sulfiderna oxiderar när det kommer i kontakt med syre. När GV-nivån sedan igen höjdes urlakades järnet till dräneringsvattnet som visas som en förhöjd Fe-halt i dräneringsvattnet p.g.a. den tidigare oxidationen. Låga GV-nivåer orsakar därför en ökad halt av redox beroende ämnen efter torra perioder.

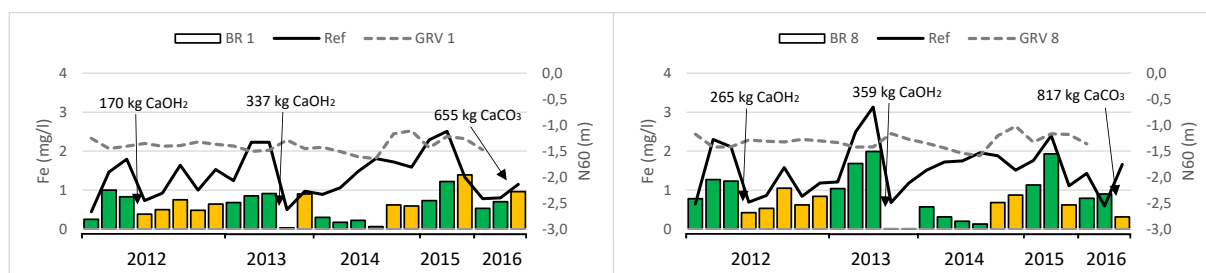
Efter behandlingen med CaCO_3 2012 halverades Fe-halten i delfält 3 och 5 (figur 41). Fe-halten återgick till normaltillstånd efter 1–2 år. Delfält 6 och 9 behandlades med CaCO_3 sensommaren 2013 och efter detta minskade Fe-halten i dräneringsvattnet dramatiskt. Eftersom Fe-halten har också varierat i referensfälten i samma grad som i behandlade delfält så kan inte behandlingens effekt på Fe-halterna säkerställas. Behandlingarna förstärkte de normala variationerna som påverkades av GV-förändringarna. Större

mängden kalk som injicerades sommaren 2014 visade ingen märkbar förändring i koncentrationen, detta troligtvis p.g.a. behandlingen sommaren 2013 som reducerade Fe-halten märkbart och p.g.a. de större vattenmängderna som pumpats ut i samband med detta.



Figur 41: Effekten av CaCO_3 -behandling i delfält 3, 5, 6 och 9. Efter behandlingen minskade Fe-koncentrationen i dräneringsvattnet med 50–90 % beroende på delfält.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingar visade sig ha samma effekt som CaCO_3 -behandlingarna (figur 42). Fe-halten halverades efter första behandlingen sommaren 2012 men återgick till normaltillstånd efter vintern. Följande sommar behandlades fältet med en större mängd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vilket resulterade i att allt Fe fällades ur lösning p.g.a. den enorma pH ökningen. Fe^{3+} -jonen bilda komplex med OH^- -jonen och producera olika typer av järnhydroxider t.ex. FeOH^{2+} och $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (Lahermo m.fl. 1996).

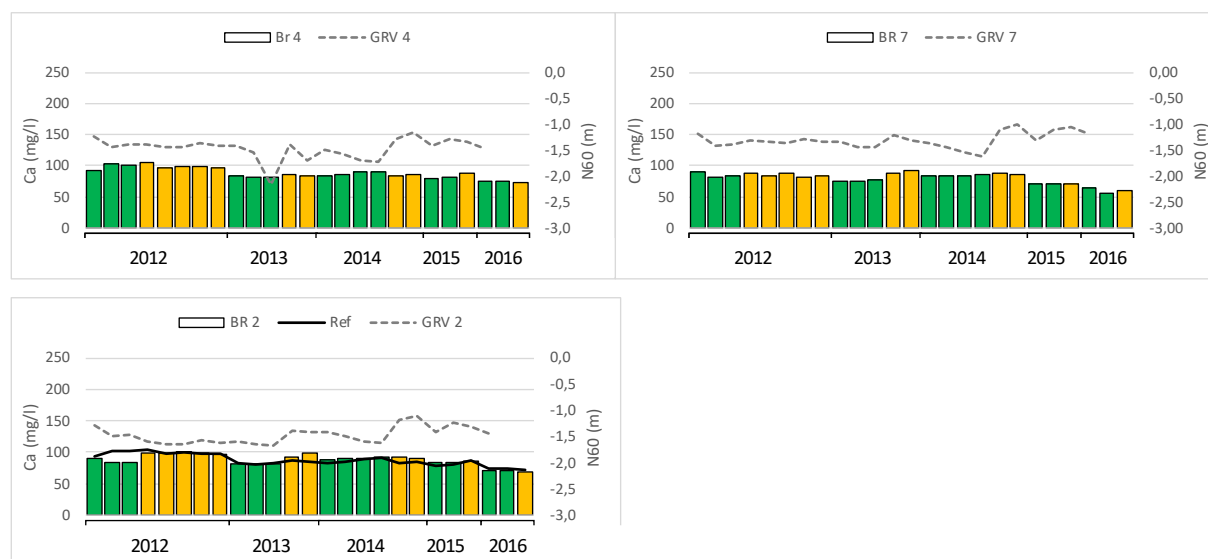


Figur 42: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -behandlingen av Fe visade sig vara en effektiv metod och vid användningen av större mängder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reducerades Fe-halten nästan upp till 100 %.

5.2.6. Kalcium

Försöksfälten har behandlats med två olika lösningar av kalcium, CaCO_3 och Ca(OH)_2 . Egenskaperna för kalciumsuspensionerna är olika och bör därför studeras skilt. CaCO_3 -behandlingarna visade sig vara effektiva på pH och redoxberoende element medan Ca(OH)_2 -behandlingarna haft en stor inverkan på kalkofila element enligt resultaten presenterade i avsnitt 5.2.1–5.2.5 eftersom att pH höjdes dramatiskt i samband med den stora Ca(OH)_2 -behandlingen.

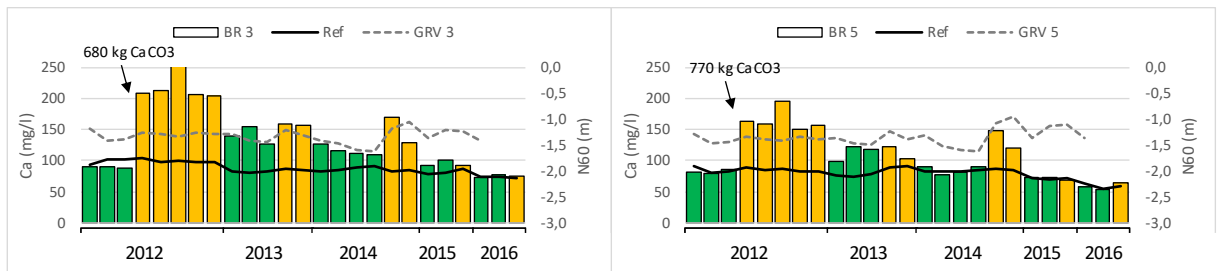
För delfält 2, 4 och 7 (figur 43) som är behandlade med enbart vatten så hölls kalciumhalten stabil under perioden 2011–2016. Inga större variationer i Ca-halten uppmättes och effekten av plastfilmen på Ca-halten är odefinierbar. Kalciumhalten varierade under perioden mellan 50–100 mg/L. I avsnitt 5.1.2 konstaterades även att GV-variationerna inte har haft en inverkan på Ca-halten i och med att nivåerna hållits stabila under hela tidsperioden.



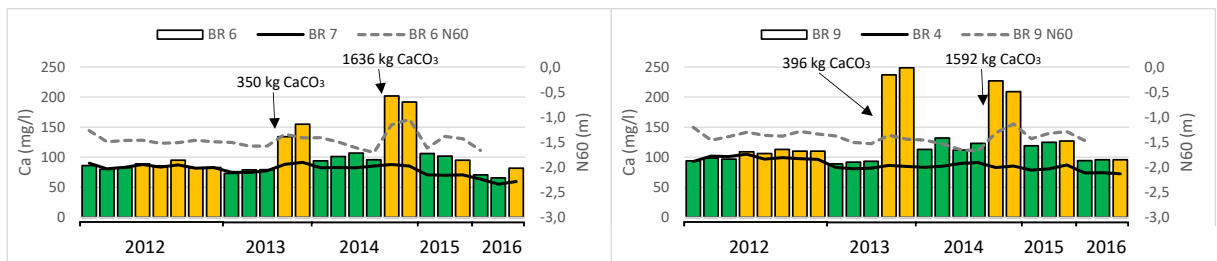
Figur 43: Ca-halten har hållits stabil i referensfälten och i delfält 2 under 2011–2016. Ca-halten varierade mellan 50–100 mg/L.

Första CaCO_3 -behandlingarna som gjordes var sommaren 2012 på delfälten 3 och 5. På dessa fält noteras en tydlig ökning av kalcium hösten 2012 (figur 44). En del av kalciumet har därmed inte bundit sig i markporerna utan kommit ut med dräneringsvattnet. I delfält 6 och 9 (figur 45) kan tydas en liknande trend som för delfält 2 och 5 efter första behandlingen sommaren 2013. Effekten avtog dock inom följande år och en ytterligare behandling sommaren 2014 resulterade i samma förändring som 2013. Effekten av

CaCO₃-behandlingen var temporär och enligt beräkningar utförda av Österholm m.fl. (2014) är mängden CaCO₃ som kommer ut med dräneringsvattnet trots allt mindre än mängden som pumpats ut i systemet.

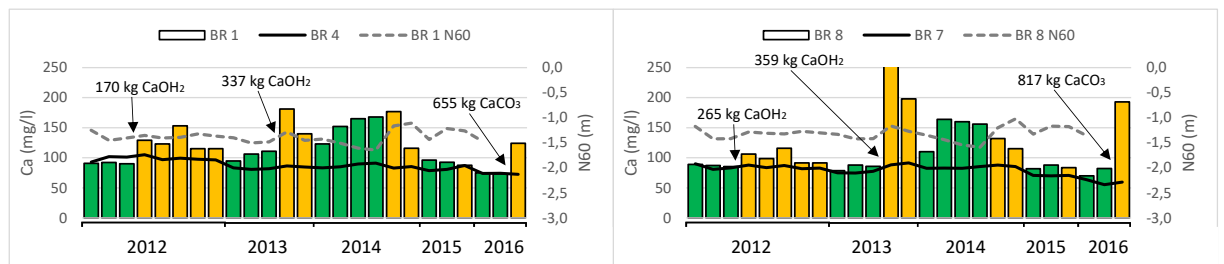


Figur 44: Efter första behandlingarna med CaCO₃-suspensioner indikerades en tydlig ökning av kalcium i dräneringsvattnet. Effekten av behandlingen sommaren 2012 ses under flera år som en förhöjd Ca-halt. Efter tre år har Ca-halten i dräneringsvattnet återgått till normaltillstånd.



Figur 45: Behandling med CaCO₃ i delfält 6 och 9. Efter utförd behandling ökade kalciumhalten i dräneringsvattnet betydligt. Effekten av behandlingen avtog inom ett år och återgick till normaltillstånd.

I delfälten som behandlats med suspensioner av Ca(OH)₂ (figur 46) var förhöjningen av Ca i dräneringsvattnet mindre än för fält behandlade med CaCO₃. Av mängden Ca(OH)₂ som pumpats ut i fältet har en del av kalciumhydroxiden sedimenterat längs sprickorna i marken, medan största delen av kalciumhydroxiden lämnat i dräneringsrören (Österholm m.fl. 2014). Mängden Ca som urlakats efter behandlingen var därmed liten i jämförelse med hur mycket Ca som pumpats in. Urlakningen av överflödigt Ca efter Ca(OH)₂-behandlingen avtog under en längre tid.



Figur 46: Delfält 1 och 8 är behandlade med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspensioner under somrarna 2012 och 2013. Efter behandling ökade kalciumkoncentrationen på samma sätt i dräneringsvattnet som efter behandling med CaCO_3 .

Kalciumbehandlingarna har visat sig vara effektiva trots att Ca-halten har ökat dramatiskt efter behandlingarna. Vid grävningar i försöksfältet har man upptäckt kalciumlagringar i sprickbildningar som finns i marken (figur 47).



Figur 47: Kalciumsuspensioner har spridit sig i marken och kan ses som en vit hinna längs sprickor i marken (Engblom m.fl. 2015)

6. Slutsatser

Precisionsbehandlingen av sura sulfatjordar reducerade koncentrationen av metaller i dräneringsvattnet men eliminerade inte urlakningen av metaller totalt. Effekten av behandlingarna visade sig vara effektivast på pH och aluminium, eftersom användningen av kalciumsuspensioner har fungerat som en neutraliserande reaktion. Reduceringen av lösligt Al i dräneringsvattnet är en viktig faktor eftersom Al hör till en av de miljöskadligaste metallerna som orsakat omfattande akuta skador på fiskbestånden i

drabbade områden. Variationen i pH och aciditet märks tydligt en kort tid efter att behandlingarna utförts och effekten av behandlingarna avtog efter 2–3 år och fälten återgick till sitt naturliga tillstånd. Precisionsbehandlingen hade ingen betydande effekt på svavelhalten i dräneringsvattnet.

Behandlingarna med CaCO_3 suspensioner visade sig vara effektivare än behandlingar med Ca(OH)_2 . Detta berodde på att största delen av Ca(OH)_2 -suspensionerna hade fastnat i dräneringsrören och inpumpande av Ca(OH)_2 till delfältena var problematiskt. Andra faktorer som påverkade effekten av behandlingarna var hydrologin. Vid högre GV-tillstånd i försöksfälten var effekten av behandlingarna större. Behandlingarna har därmed varit beroende av yttre faktorer som GV-nivåer, nederbörd, torka osv. Plastfilmens effekt på förändringarna i koncentrationer kan inte säkerställas enligt data från referensfälten och delfält 2, men plastfilmen kan trots allt konstateras ha haft en betydande effekt i samband med behandlingarna eftersom den förhindrat suspensionernas möjlighet att flöda till fälten intill.

Precisionsbehandlingen har varit ett effektivt sätt att höja pH i marken och på så sätt hittat ett effektivt sätt att motarbeta urlakningen av metaller från området. I framtiden planeras en ny design av området samt användning av andra substanser för att maximera spridningen av suspensionerna i delfältet.

7. Erkännande

Tack till mina handledare Peter Österholm och Krister Dalhem för sakkunnighet och handledning inom området. Ett stort tack även till Sten Englund som handledde mig under fältdagarna och guidade mig vid vattenprovtagningen vid Risöfladan och vid laboratoriet. Jag vill också tacka alla mina studievänner och min fästman som funnits som stöd under åren.

Vasa 20.05.2018

Janika Hinders

Källförteckning

- Boman, A., Fröjdö, S., Backlund, K., & Åström, M.** (2010). Impact of isostatic land uplift and artificial drainage on oxidation of brackish-water sediments rich in metastable iron sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(4). 1268–1281.
- Dalhem, K.** (2013). Effekter av kemisk precisionsbehandling på markgeokemin i sura sulfatjordar. Kandidatavhandling. 26 s.
- Dalhem, K.** (2018). in preparation. Subsurface hydrochemical precision treatment of a coastal acid sulfate soil. Åbo Akademi.
- Eden, P., Rankonen, E., Auri, J., Yli-Halla, M., Osterholm, P., Beucher, A. & Rosendahl, R.** (2012). Definition and Classification of Finnish Acid Sulfate Soils. *Geologian tutkimuskeskus, Opas 56 – Geological Survey of Finland, Guide 56*. 29-30.
- Engblom, S., P., Österholm, P., Rosendahl, R., Grannas, A., Lall, K.-E.** (2016). Precision chemical treatment of acid sulfate soils for the protection of waters in environmentally sustainable agriculture. Poster presented at the 8th International Acid Sulfate Soils Conference At: College Park, Maryland, USA
- Geologiska forskningscentralen.** (2018). Sura sulfatjordar. [WWW-dokument]. http://se.gtk.fi/informationstjanster/tjaenstebeskrivningar/sura_sulfatjordar_karttjanst.html (08.05.2018).
- Hem, J.D. & Copper, W. H.** (1959). Survey of Ferrous-Ferric Chemical Equilibria and Redox Potentials. Geological survey water-supply paper 1459. Washington, U.S. 29 s.
- Krstic, D., Djalovic, I., Nikezic, D. & Bjelic, D.** (2012). Aluminium in Acid Soils: Chemistry, Toxicity and Impact on Maize Plants. University of Kragujevac, Faculty of Science., Institute of Field and Vegetable Crops., University of Kragujevac. Faculty of Agronomy. Serbia. 231-238.

- Lahermo, P., Väänänen, P., Tarvainen, T., & Salminen, R.** (1996). SUOMEN GEOKEMIAN ATLAS, OSA 3: Ympäristögeokemia - purovedet ja sedimentit. 149 s.
- Magnusson, M.** (2000). Kadmium miljö- och hälsoaspekter vid slamspridning. [WWW-dokument].
<http://www.stockholmvattenochavfall.se/globalassets/pdf1/rapporter/avlopp/paverkan-av-industri-och-samhalle/kadmium---miljo-och-halsoaspekter-vid-slamspridning.pdf> (2.4.2018).
- Palko, J.** (1994). Acid sulphate soils and their agricultural and environmental problems in Finland. Lisensiaatintutkimus, Oulun yliopisto. 58 s.
- Palko, J & Lakso, E.** (1991). Maankuivatuksista aiheutuvien happamuushaittojen hoito Pohjanlahden rannikolla. Vesitalous 3/1991. 28-30.
- Rabenhorst, M.C., Fanning, D.S., Burch, S.N.** (2006). Acid Sulfate Soils: Formation. Encyclopedia of Soil Science, volym 1. 20-24.
- Rosendahl, R., Lall, K.-E. Engblom, S., Stén, P. & Österholm, P.** (2012). The Risöfladan Experimental Field for Chemical Precision Treatment of Acid Sulfate Soils. Geological Survey of Finland, Guide 56, 2012. 97-99.
- Rosendahl, R. & Wikman, U.** (2009). Sura sulfatjordar. Landsbygdsnätverkets publikation. 11 s.
- Saukkoriipi, J.** (2010). Theoretical study of the hydrolysis of aluminium complexes. [WWW-dokument]. <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789514261831.pdf> (04.04.2018).
- Sundström, R., Åström, M., & Österholm, P.** (2002). Comparison of metal content in acid sulfate soil runoff and industrial effluents in Finland. Environmental Science and Technology, 36. 4269-4272.
- Sutela, T., Vuori, K-M., Louhu, P., Hovila, K., Jokela, S., Karjalainen, S.M., Keinänen, M., Rask, M., Teppo, A., Urho, L., Vehanen, T., Vuorinen, P.J. & Österholm, P.** (2012). Happamien sulfaattimaiden aiheuttamat vesistövaikutukset ja kalakuolemat Suomessa. Suomen ympäristökeskus. 14/2012. 49 s.
- Tenhola, M., Lahermo, P., Väänänen, P. & Lehto, O.** (2004). Alueellisessa geokemiallisessa urovesikartoituksessa todettujen fysikaalisten ominaisuuksien ja

alkuainepitoisuuksien vertailu Suomessa vuosina 1990, 1995 ja 2000. Geologian tutkimuskeskus. Tutkimusraportti 159. 35 s.

Thomas, G. W. (2006). pH. Encyklopedia of Soil Science, volym 1. 1270-1274.

Toivonen, J., Österholm, P. & Fröjdö, S. (2013). Hydrological processes behind annual and decadal-scale variations in the water quality of runoff in Finnish catchments with acid sulfate soils. *Journal of Hydrology*, 487(April). 60–69.

Toivonen, J. & Österholm, P. (2011). Characterization of acid sulfate soils and assessing their impact on a humic boreal lake. *Journal of Geochemical Exploration* 110 (April). 107-117.

Uusi-Kämpä, J., Virtanen, S., Rosendahl, R., Österholm, P., Mäensivu, M., Westberg, V., Regina, K., Ylivianio, K., Yli-Halla, M., Edén, P. & Turtola, E. (2013). Ympäristöriskien vähentäminen happamilla sulfaattimailla- Opas pohjaveden pinnan säätämiseksi. [WWW-dokument].
<http://www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti74.pdf> (04.04.2018). MTT-Raportti 74. 24 s.

Yli-Halla, M., Puustinen, M. & Koskiahho, J. (1999). Area of cultivated acid sulfate soils in Finland. *Soil Use and Management* 15. 62–67.

Wu X., Z.L. Wong, P. Sten, S. Engblom, P. Österholm and M. Dopson. (2013). Microbial community potentially responsible for acid and metal release from an Ostrobothnian acid sulfate soil. *FEMS Microbiol Ecol* 84. 555-563.

Wu X., P. Sten, S. Engblom, P. Nowak, P. Österholm and M. Dopson. (2015). Impact of mitigation strategies on acid sulfate soil chemistry and microbial community, *Science of the Total Environment*, 526. 215–221.

Åström, M., Österholm, P., Bärlund, I., Tattari, S. (2007). Hydrochemical Effects of Surface Liming, Controlled Drainage and Lime-Filter Drainage on Boreal Acid Sulfate Soils. *Water Air Soil Pollut*, 179. 107–116.

Äijö, H. (2014). Salaojajyhdistys ry:n jäsenjulkaisu 1/2014. 25-26, 44-46.

Österholm, P., Nystrand, M., Engblom, S., Sten, P. Subsurface chemigation of acid sulfate soils – effects on water quality. A (2014). Poster presented at the 20th World Congress of Soil Science (WCSS), Jeju South Korea, June 8–13 2014.

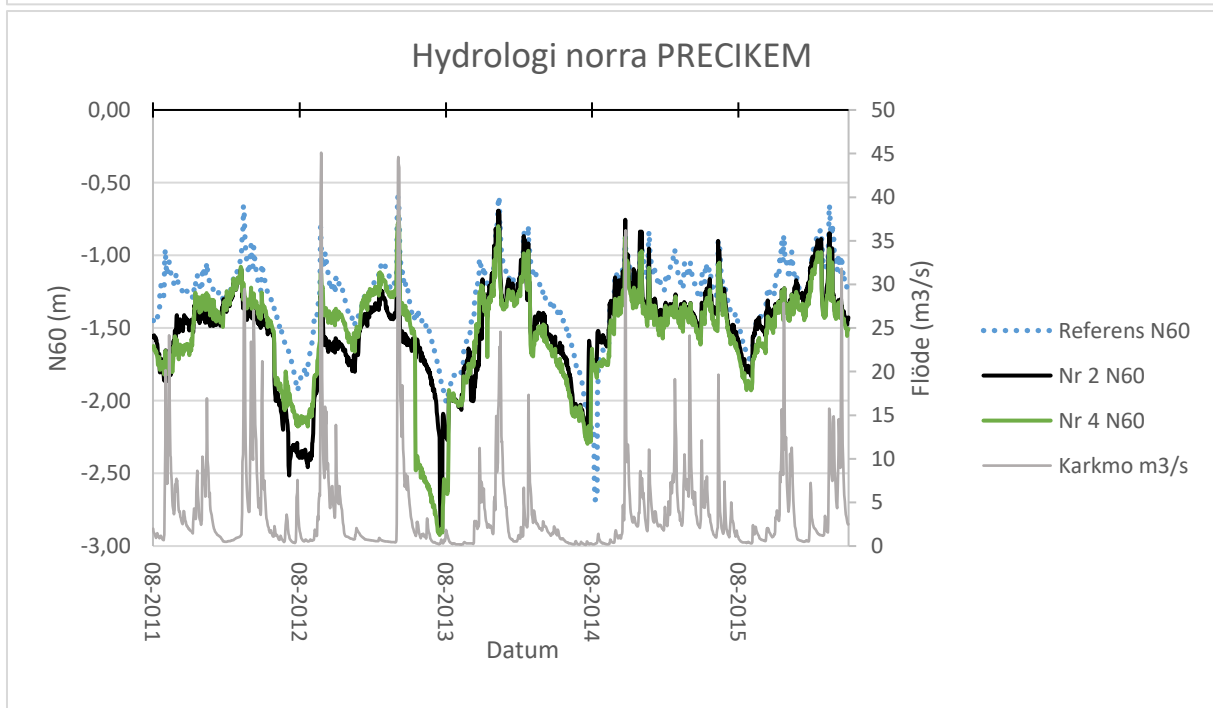
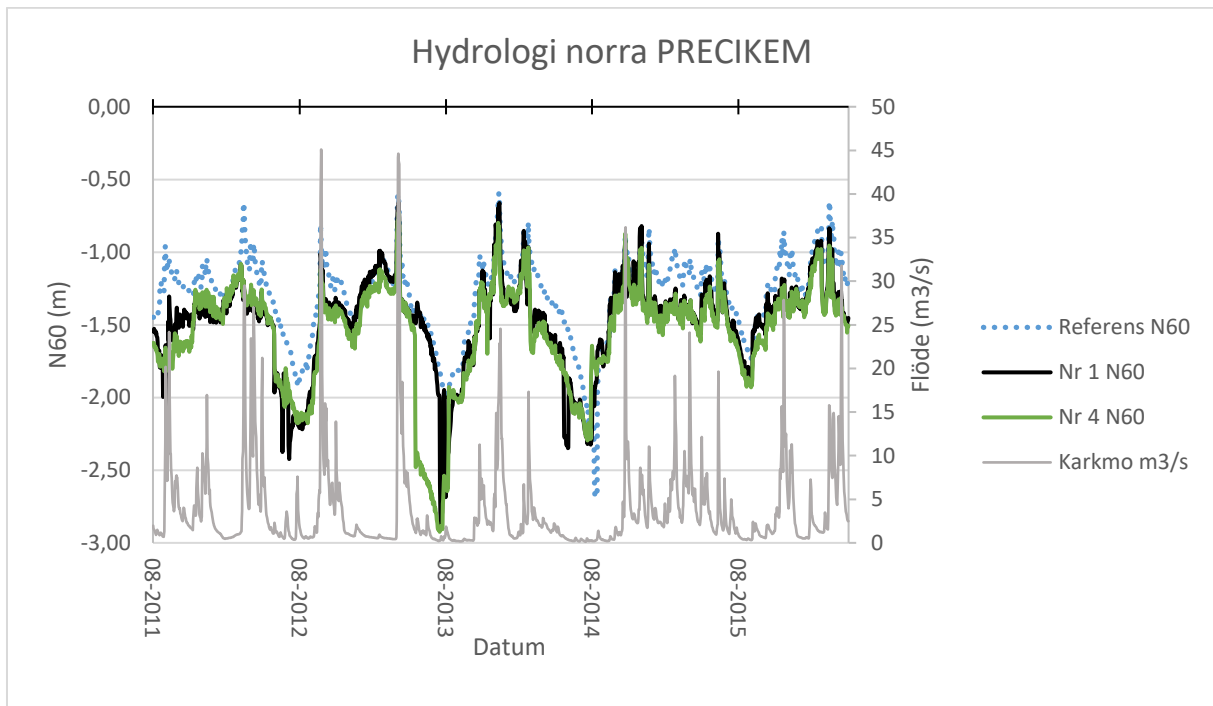
Österholm, P; Akademilektor vid Fakulteten för naturvetenskaper och teknik. Åbo Akademi.
Sura sulfatjordar - Del 2, föreläsning 20.04.2018.

BILAGA 1: HYDROLOGI I DELFÄLTEN

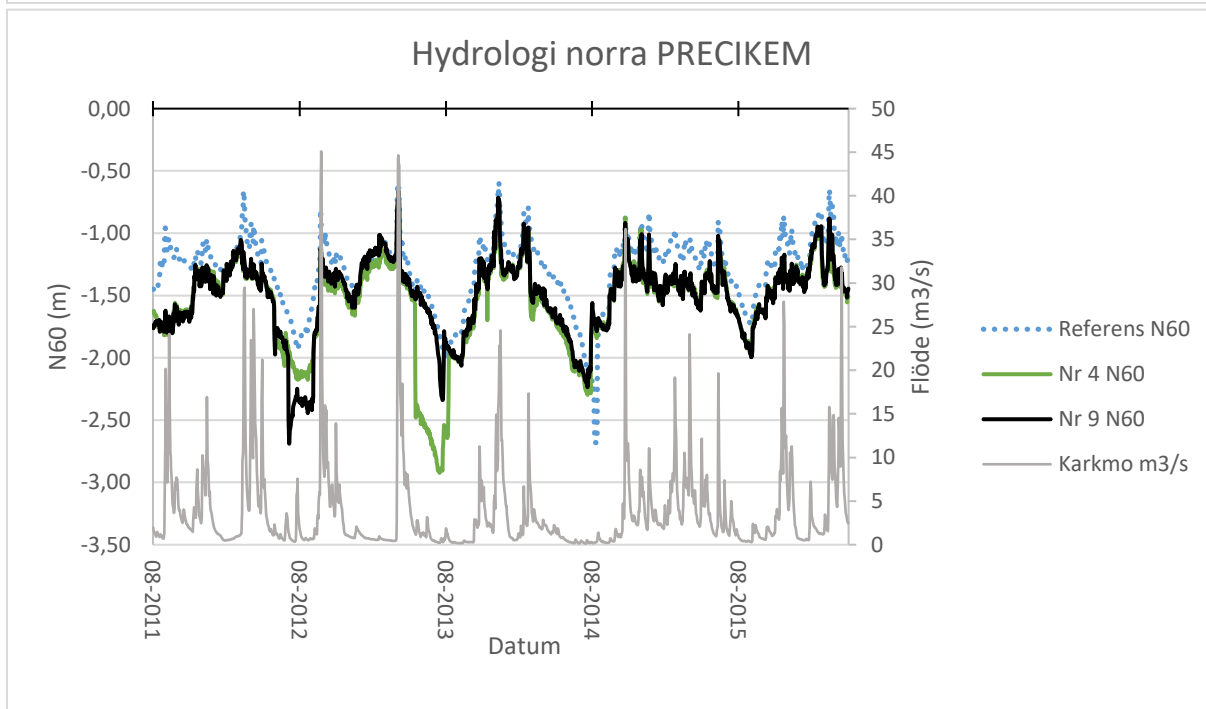
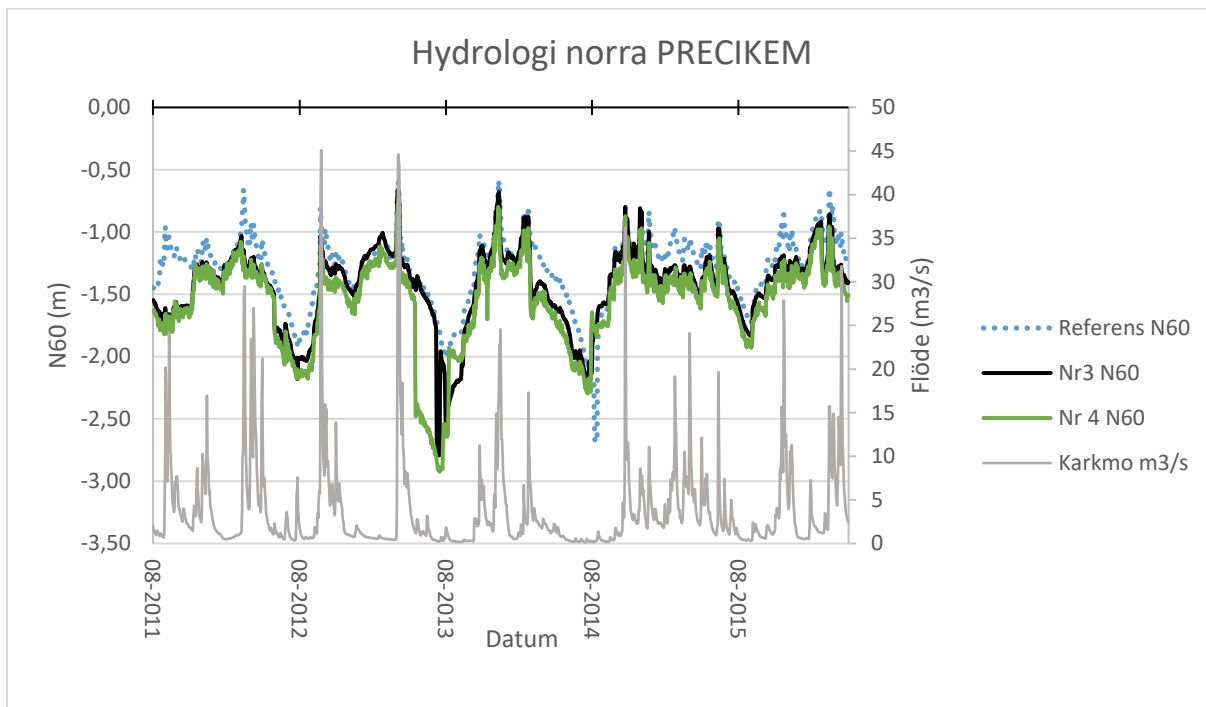
Pro gradu-avhandling
i geologi och mineralogi
Handledare: Peter Österholm
Fakulteten för naturvetenskaper och teknik
Åbo Akademi, våren 2018
Janika Hinders, 36135

BILAGA 1: Hydrologi i delfälten

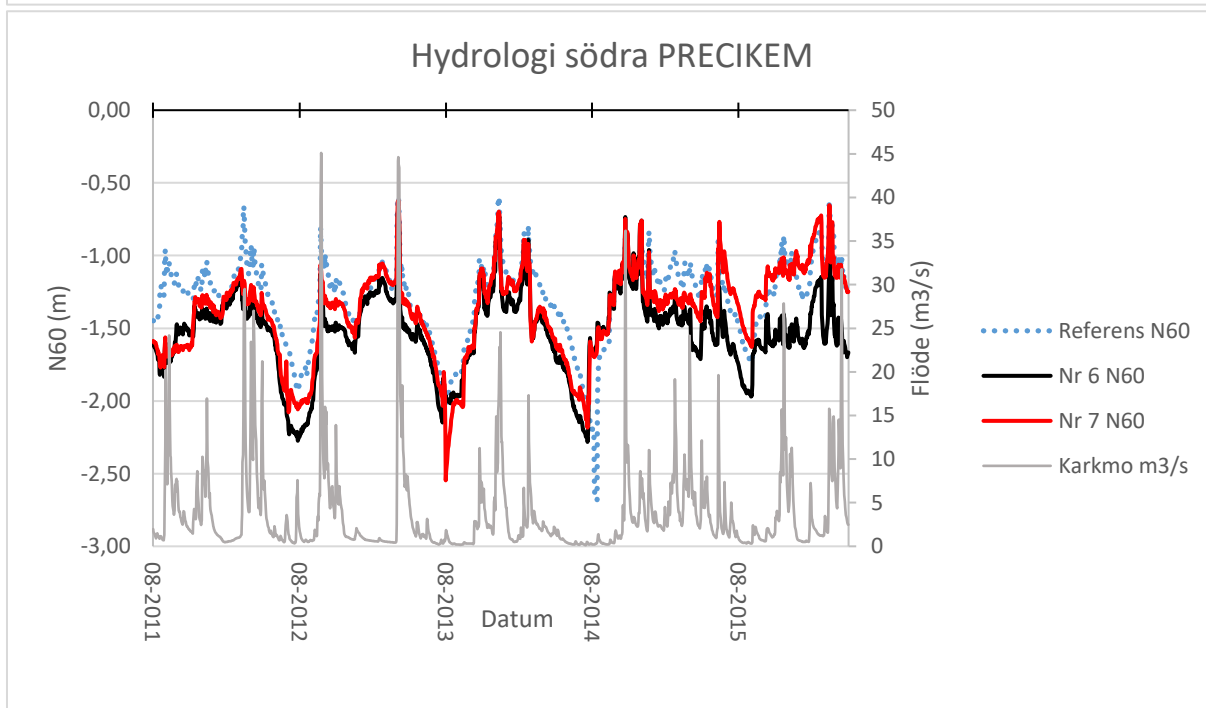
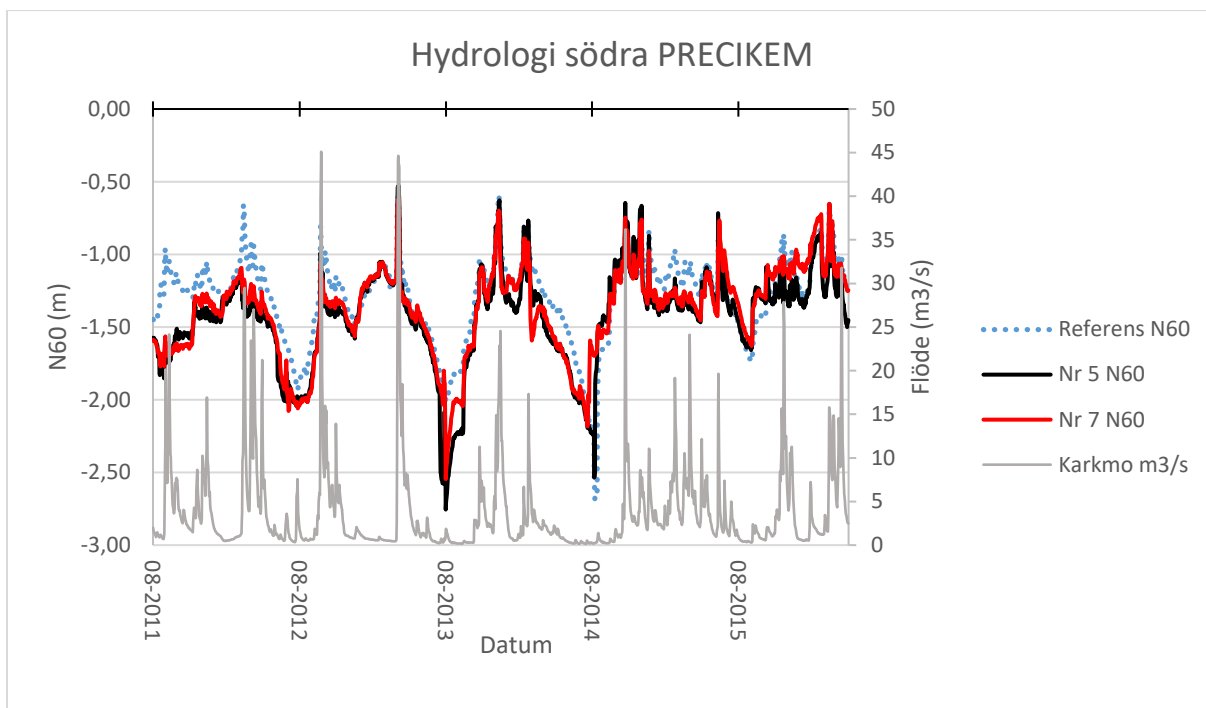
Hydrologiska förhållanden i delfälten vid PRECIKEM försöksområde. Hydrologin presenteras i form av en graf där GV-nivåerna i delfälten har jämförts mot referensgrundvattenröret som är beläget i utkanten av försöksområdet samt flödeshastigheterna i Toby å. GV-nivåerna är plottade på X1-axeln (N60), flödeshastigheterna på X2-axeln (m³/s) och årstiden på y-axeln. Syftet med att jämföra GV-nivåerna med flödeshastigheterna är att tydliggöra flödeshastighetens tydliga inverkan på grundvattenvariationerna.



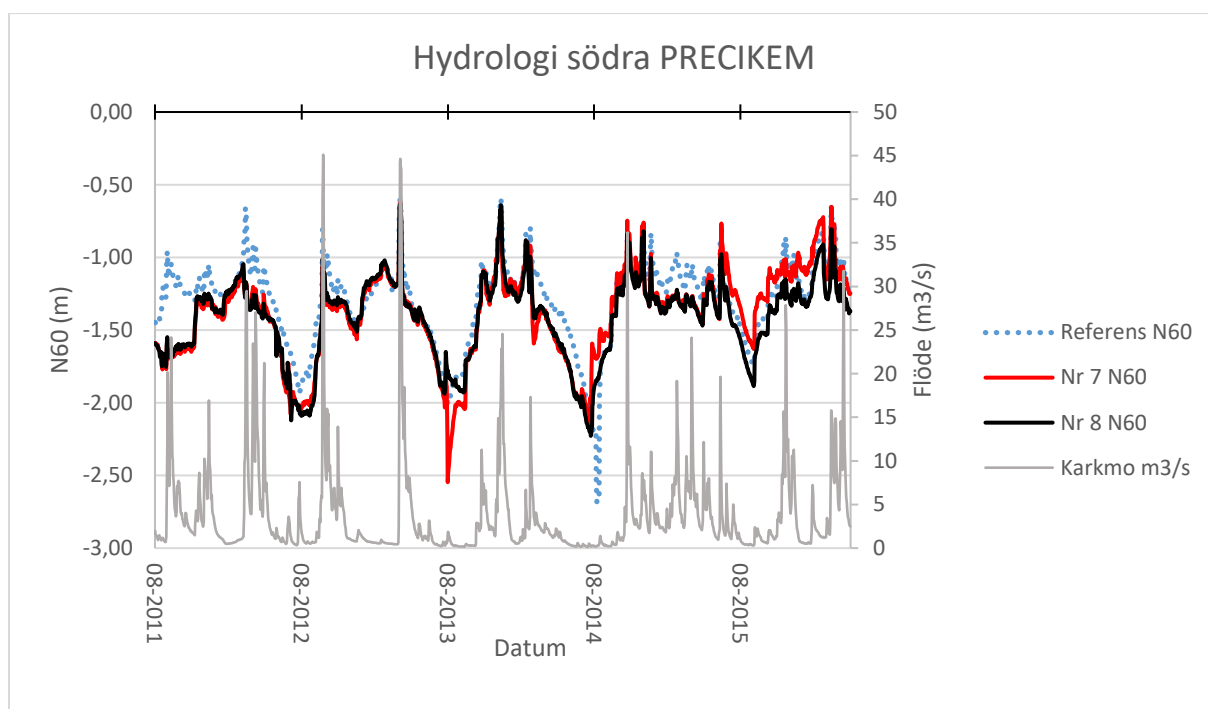
BILAGA 1: Hydrologi i delfälten



BILAGA 1: Hydrologi i delfälten



BILAGA 1: Hydrologi i delfälten



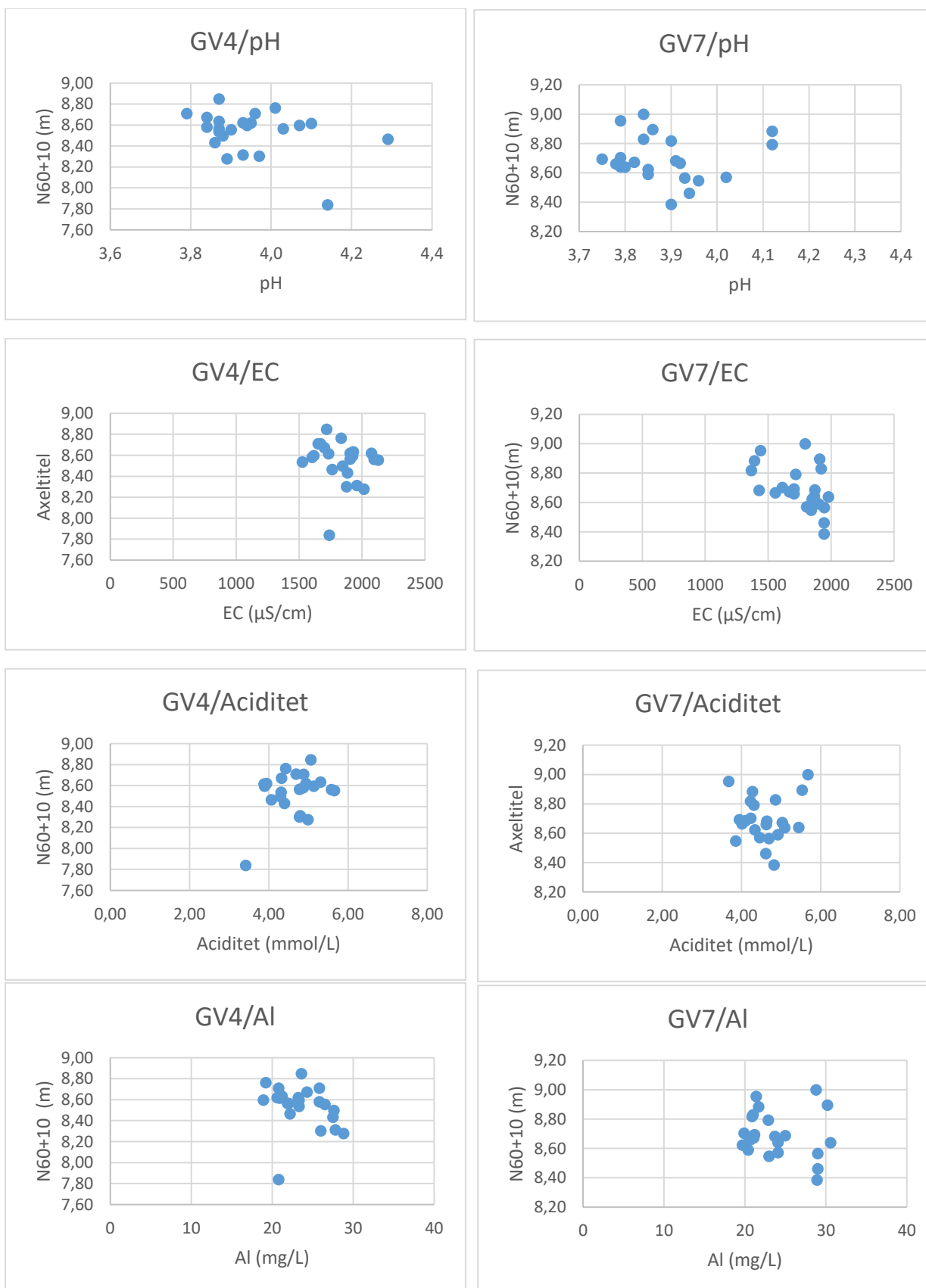
BILAGA 2: GV-nivåernas påverkan på vattenkvaliteten

BILAGA 2: GRUNDVATTENNIVÅERNAS PÅVERKAN PÅ VATTENKVALITETEN

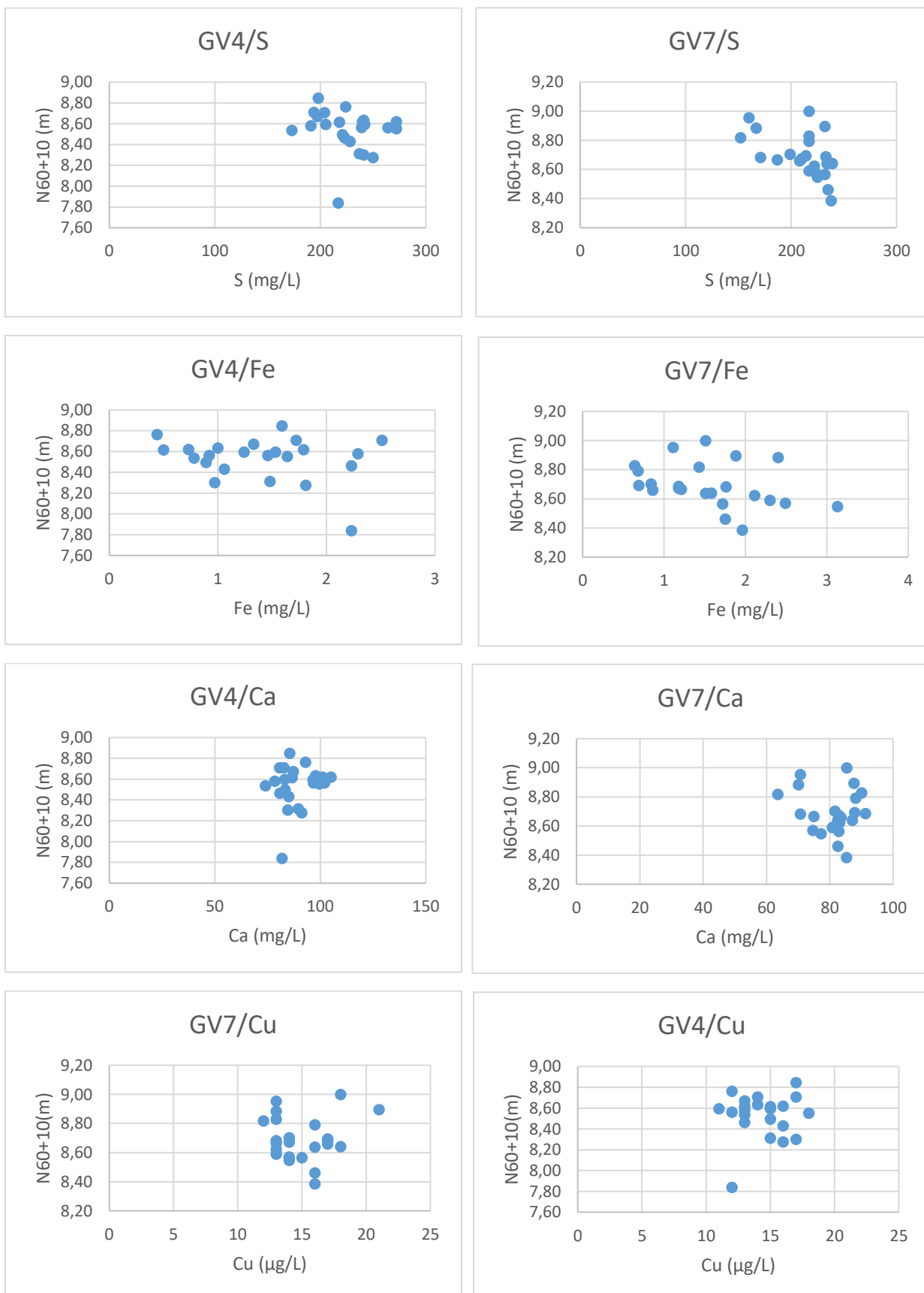
Pro gradu-avhandling
i geologi och mineralogi
Handledare: Peter Österholm
Fakulteten för naturvetenskaper och teknik
Åbo Akademi, våren 2018
Janika Hinders, 36135

BILAGA 2: GV-nivåernas påverkan på vattenkvaliteten

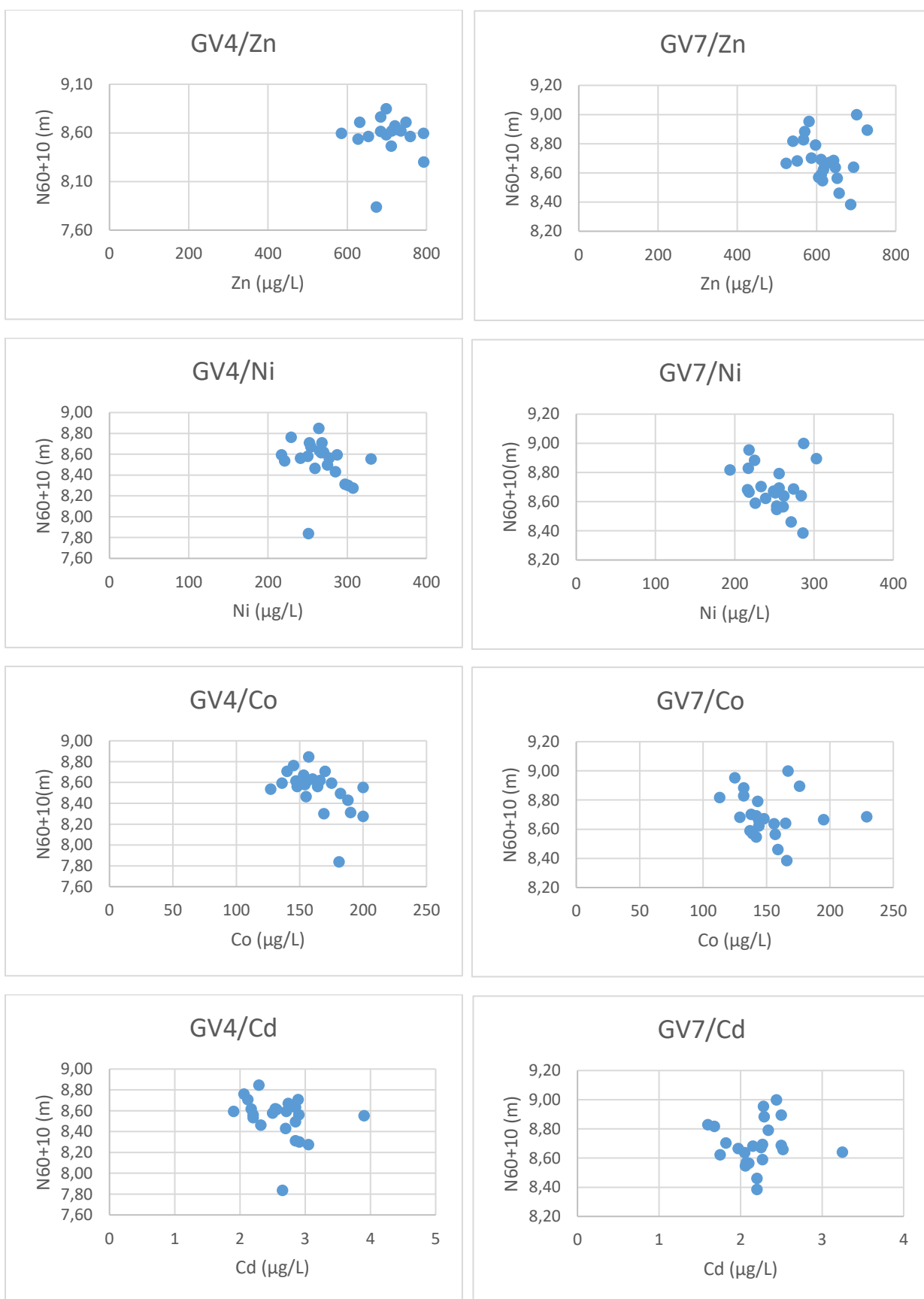
Kemiska variabler plottade mot grundvattennivåerna i delfält 4 på norra sidan av försöksområdet och i delfält 7 på södra sidan av försöksområdet.



BILAGA 2: GV-nivåernas påverkan på vattenkvaliteten



BILAGA 2: GV-nivåernas påverkan på vattenkvaliteten



BILAGA 3: Kemiska variationer i dräneringsvattnet från delfält 2, 4 och 7

BILAGA 3: KEMISKA VARIATIONER I DRÄNERINGSVATTNET FRÅN
REFERENSFÄLTEN

Pro gradu-avhandling
i geologi och mineralogi
Handledare: Peter Österholm
Fakulteten för naturvetenskaper och teknik
Åbo Akademi, våren 2018
Janika Hinders, 36135

BILAGA 3: Kemiska variationer i dräneringsvattnet från delfält 2, 4 och 7

Tabell 1: Kemiska variationer i dräneringsvattnet från delfält 2, delfält 4 och delfält 7. Tabellen visar vilka element som varierat mest under åren 2011–2016 i samtliga delfält. Största variationerna i samtliga delfält har varit i As-, Fe-, Cd-, Cu-, Al-halterna och aciditeten. Minsta variationen i samtliga delfält har skett i pH. pH har under perioden 2011–2016 hållits stabil. Största variationerna i arsenik kan inte tas i beaktande eftersom det upptäckts ett mätfel.

	Delfält 2			Delfält 4			Delfält 7		
	10 percentil	90 percentil	Kvot	10 percentil	90 percentil	Kvot	10 percentil	90 percentil	Kvot
As	0,975	7,89	8,092308	1,074	7,874	7,331471	1,144	7,4	6,468531
Fe	0,551	1,404	2,548094	0,75	2,23	2,973333	0,684	2,36	3,450292
Cd	1,544	2,667	1,727332	2,14	2,906	1,357944	1,778	2,5	1,406074
Al	19,74	27,87	1,411854	19,76	27,56	1,394737	20,1	29	1,442786
Aciditet	3,8876	5,3028	1,364029	3,9116	5,2376	1,338992	3,8928	5,3048	1,362721
Cu	11	15	1,363636	12	17	1,416667	13	17,6	1,353846
Co	122	164,7	1,35	134,8	189,2	1,403561	123,2	172,4	1,399351
Ni	205,3	263,7	1,284462	230,6	299,4	1,298352	216,4	285,2	1,31793
S	190,2	242,8	1,276551	188	258,4	1,374468	162,8	234,6	1,441032
Zn	551,3	692,7	1,256485	639,8	847	1,323851	544,4	690,2	1,267818
EC	1552,1	1914,2	1,233297	1606,8	2050,4	1,276077	1407,4	1945	1,381981
Ca	81,7	98,81	1,209425	76	100,4	1,321053	66,2	88,08	1,330514
Ph	3,703	4,048	1,093168	3,84	4,088	1,064583	3,784	4,08	1,078224